JAN 7 1948

NEUE FOLGE · BAND 162 · HEFT 8—12 (SCHLUSS-HEFT)

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

Unter Berücksichtigung der makromolekularen Chemie
herausgegeben von

H. STAUDINGER-FREIBURG/BR.

Unter Mitwirkung von

O. DIELS-Kiel / H. VON EULER-Stockholm / F. A. HENGLEIN-Karlsruhe / B. / W. HÜCKEL-Breslau / H. MEERWEIN-Marburg / P. PFEIFFER-Bonn / B. RASSOW-Leipzig
W. RÖHRS-Berlin / R. SCHWARZ-Königsberg / Pr.
E. WALDSCHMIDT-LEITZ-Prag / E. WEITZ-Gießen

LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Ausgegeben am 21. Mai 1943

INHALT

Seite

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Münster i. Westf.

Max Trautz und Heinrich Nienhaus: Austauscherleistung, Dampfdruckisothermen und Benetzungswärmen einiger technischer H^+-Austauscher. Mit 3 Abbildungen 181

Max Trautz: Über die Brauchbarkeit des Gleichförmigkeitsprinzips von H. Kamerlingh-Onnes für die Voraussagung von Reibungsgrößen 218

Mitteilungen aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Lettlands in Riga. Vorstand: Prof. Dr. M. Straumanis.

B. Jirgensons: Umwandlung einiger Sphäroproteine in Linearproteine bei Desaminierung, III. Mit 6 Abbildungen 224

B. Jirgensons: Viscositätsmessungen an Lösungen verschiedener Desaminoproteine 237

Aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium für Kunstseide der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Wolfen, Kreis Bitterfeld.

A. Matthes: Grundlagen einer viscosimetrischen Polymerisationsgradbestimmung und gestaltliche Verhältnisse der Polyamide in Lösung. Mit 15 Abbildungen und einem Nomogramm 245

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.

P. Pfeiffer: Die Koordinationszahlen der Elemente 279

Mitteilung aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Lettlands in Riga (Ostland).

A. Cirulis und M. Straumanis: Die Komplexverbindungen des Kupfer(II)-azids, III. Nichtelektrolyte mit organischen Basen . 307

Autorenregister 329

Sachregister 331

Formelregister 341

Manuskripte sind zu senden an
Prof. Dr. H. Staudinger, Freiburg i. Br., Lugostraße 14

Für das Journal werden grundsätzlich nur Arbeiten angenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung geht das alleinige Recht der Vervielfältigung, Verbreitung und Übersetzung einschließlich des Rechtes der Veranstaltung von Sonderdrucken auf den Verlag über. Von jeder Arbeit liefert der Verlag 50 Sonderabzüge kostenlos.

Bezugspreis je Band zu 12 Heften, die zwanglos ausgegeben werden: RM. 15.—, Porto für Inland RM. —.60, Porto für Ausland RM. —.70. Preis dieses Heftes: RM. 7.80. Die Zeitschrift kann durch jede Buchhandlung, in Ausnahmefällen auch durch den Verlag bezogen werden.

Journal für praktische Chemie

N. F. Band 162, Heft 8–12 21. Mai 1943

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Münster i. Westf.

Austauscherleistung, Dampfdruckisothermen und Benetzungswärmen einiger technischer H^+-Austauscher[1])

Von **Max Trautz** und **Heinrich Nienhaus**

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 7. Dezember 1942)

Inhaltsübersicht

I. Grunderscheinungen und Fragestellungen.
  1. Definition des Austauschers.
  2. Allgemeine Fragestellungen bei Erforschung des Austauschers.
II. Kennzeichnung und Untersuchung von Austauschern.
  1. Reproduzierbarkeit.
  2. Eigenschaften des Austauschers für sich allein.
  3. Austauscherleistungen gegenüber Lösungen.
    a) Reversibilitätsbereich.
    b) Normierung des Austauschers.
    c) Messung der Austauschkapazität.
    d) Waschwirkungen.
  4. Wasserhaushalt des Austauschers
    a) Definiertheitsbereich.
    b) Wassergehalt und Quellung.
    c) Wassergehalt als Funktion von Austauscherstoff, Sorbat, Temperatur.
    d) Benetzungswärmen.
III. Experimentelle Untersuchungen.
  1. Normierung der Austauscher.
  2. Die allgemeinen Eigenschaften der Austauscher.
  3. Austauschmessungen.
  4. Wasserhaushalt des Austauschers.
    a) Definiertheitsgrenzen.
    b) Normierung auf Wassergehalt.
    c) Quellung.
    d) Wassergehalt als Funktion des Wasserdampfdruckes.
    e) Benetzungswärme.
IV. Zusammenfassung der Ergebnisse.

[1]) Herrn Prof. Dr. H. von Euler zum 70. Geburtstag gewidmet.

I. Grunderscheinungen und Fragestellungen

1. Definition des Austauschers

Unter Austauschern (abgekürzt AS) versteht man bekanntlich feste, kolloidchemische Sorbentien, Großoberflächenpräparate folgender Verwendbarkeit: Sie sollen bestimmte Ionensorten aus — meist wäßrigen — Lösungen aufnehmen und dafür andere aus ihrem eigenen Vorrat an die Lösung abgeben, grundsätzlich etwa nach: (S = Sorbens, L = Lösung, A und B = Ionensorten): $SA + LB = SB + LA$. Und zwar so, daß dieser Austausch sich sehr schnell vollzieht, und in größenordnungsmäßig äquivalenten Verhältnissen, womit die Gesamtkonzentration der Lösung mindestens roh erhalten bleibt, ferner ohne wesentliche Aufnahme am Austausch selbst nicht beteiligter Fremdstoffe, also u. a. ohne merkliche Mitlösung des Sorbens selbst.

Wünschenswert kann es unter Umständen sein, daß ein AS nur Bestandteile des Wassers selbst hergibt, so daß der Austausch zuletzt dann grundsätzlich zu reinem Wasser führen kann. Selektivität der AS-Wirkung ist meist gesuchter als das Gegenteil.

Vermutlich arbeiten alle in passende Lösungen eingebrachten, mit sauren oder basischen Gruppen versehenen, hinreichend großoberflächigen, starren Körper (porige Krystalle oder Krystallitgewebe, ob sie Raumgitter, Röhrengitter, Fasergitter oder Schichtengitter sind, aus denen etwa durch Verdampfen, Zersetzen oder Lösen eine oder mehrere Sorten der Bausteine entfernt wurden) als Ionen-AS. Also auch alle Faserstoffe, die diese Forderungen erfüllen.

Die praktisch benutzten AS, heute schon eine stattliche Anzahl von Typen, sind immer Mehrstoffsysteme, häufig heterogene Gemenge aus einem oder mehreren Gerüststoffen (überwiegend Silicagel, Kohle oder Silikate oder besondere Kunststoffe), mit Nichtelektrolyten und mehr noch mit Elektrolyten vorbehandelt, und mit elektrolytischen Vorsorbaten beladen.

Notwendig und unbedingt haben AS nach obiger engerer Definition die Eigenschaft des Stoffaustauschs an einer Phasengrenze. Es empfiehlt sich aber, Austauschvorgänge einmal allgemeiner systematisch anzusehen: Zuerst kann man

den im statistischen Gleichgewicht sich dauernd vollziehenden Austausch von den Nichtgleichgewichtsvorgängen trennen, welche in ein neues Gleichgewicht münden, denn nur selten fragt man nach ersteren. Immer aber wird mindestens die eine Phase eine kondensierte sein. Dagegen ist es nur eine Folge der erfahrungsmäßigen Langsamkeit von Reaktionen „fester Phasen" miteinander, wenn man Austauschvorgänge zwischen nur solchen erst in neuerer Zeit angegriffen hat. Jede Diffusion in festem Zustand gehört dahin, die zwischen nur festen Phasen spielt. Auch hier sind die Gesetze erst unzureichend bekannt, schon wegen des maßgebenden Einflusses individueller Gefügestruktur. Bereits hier werden die beiden Extreme erkennbar, wozwischen alle Austauschvorgänge liegen: Nichtstöchiometrischer und stöchiometrischer Austausch. Ersterer meist als Lösung oder reine Adsorption, letzterer als chemische Verbindung bezeichnet. Der Austausch braucht, wenn er stöchiometrisch sein soll, nicht durchaus an Ionen gebunden sein, aber wegen der Schnelligkeit und Wichtigkeit der Ionenreaktionen werden diese bevorzugt untersucht.

2. Allgemeine Fragestellungen bei Erforschung der Austauscher

Man beschränkt sie derzeit, und wir wollen dies auch tun, meist auf wäßrige Lösungen, Austausch von Ionen und zwar meist Kationenaustausch, abgesehen von dem unvermeidlichen Teilhaben der OH'-Ionen, in der Umgebung von Zimmertemperatur bis etwa 100° C hinauf.

Von diesen Einschränkungen sind die folgenden dringlichsten Fragen im allgemeinen frei.

Untersuchungen der Reproduzierbarkeit, Benutzbarkeitsgrenzen und Definiertheitsbereiche der verschiedenen AS, die man durch Behandlung mit bestimmten Lösungen zuerst „normiert" hat, sind hier immer die Voraufgaben.

Die genannten Grenzen sind im allgemeinen dadurch gezogen, daß das „Gerüst" des AS nicht durch chemischen Angriff oder einfach durch Peptisation zerfallen oder gelockert werden oder vermöge zu hoher Temperaturen oder chemischer Wirkungen schrumpfend wesentlich verändert werden darf

(z. B. Rekrystallisation). Man stellt die Grenzen fest, indem man am AS für sich, nach den verschiedenen Behandlungen, seine Morphologie oder Korngrößenverteilung untersucht, Dichte und Schüttgewicht, Wasserdampfdruck bei bestimmtem Gehalt an Wasser, sowie chemische Eigenschaften und seine AS-Leistung. Dieser Überwachungszwang bei einem an sich in seinen Eigenschaften merklich streuenden Material erschwert und verzögert den Gang der Untersuchung erheblich; es trübt die Ergebnisse gelegentlich bis zur Wertlosigkeit, wenn man ihm nicht genügend Rechnung trägt.

Man verfolgt messend die AS-Leistung:

a) Man fügt in einfachem Verteilungsverfahren zu gegebener Menge normierten AS eine gegebene Menge bestimmter Lösung und ermittelt nach Erreichung des Gleichgewichts die Verteilung der Stoffe zwischen AS und Lösung (Endkonzentration).

b) Man behandelt eine bestimmte Menge AS mit immer neuen Mengen einer gegebenen Lösung bis zur Erschöpfung des AS und verknüpft so nur die Anfangskonzentration dieser Lösung (die dann auch Endkonzentration ist) mit der so erhaltenen Beladung des AS.

c) Man erschöpft die (gegebene Menge) Lösung mit immer neuen Mengen frischem AS und verbindet so die Endzusammensetzung der Lösung mit der des frischen AS. Dies für die Wasserreinigung wichtige Verfahren, im Laboratorium weniger geübt, hat als Meß-Verfahren den Vorteil, daß man am vorher normierten AS (an seinen letzten Proben) praktisch nichts mehr ändert, also nur die Lösung zu untersuchen hat. Die Normierung aber endet immer mit einem Auswaschen, d. h. einer Einstellung auf eine recht verdünnte Endlösung, fiele also unter Verfahren b.

Die erste Vorfrage bei allen Austauschversuchen selber betrifft die Ungewißheit, inwieweit man dem Verteilungsgleichgewicht sich genähert hat:

Jeder praktisch benutzte AS hat Poren verschiedener Weite nach verschiedenem Verteilungsgesetz. Erfahrungsgemäß beladet er sich im allgemeinen in wenig Minuten bis zum Gleichgewicht mit einer Annäherung, die wenigstens auf $^3/_4$ oder $^4/_5$

des dazu nötigen Austausches geht, bei H^+-Ionen schneller und vollständiger als bei anderen Kationen. Danach geht der weitere Austausch äußerst langsam weiter; dies ist wohl auf das sehr langsame Eindiffundieren der Lösungsbestandteile in die engsten Kapillaren zurückzuführen.

An der gesamten AS-Leistung macht das zwar nur einen kleinen, aber doch noch merklichen Bruchteil aus.

Da jedoch seine vollständige Einbeziehung in das Gleichgewicht die Sicherheit des Ergebnisses meist nicht steigern wird, weil man auch damit in absehbarer Zeit nicht zu Ende kommt, so empfiehlt es sich im allgemeinen, den Austausch bei steilem Absinken seiner Schnelligkeit abzubrechen. Dies um so mehr, als man andernfalls beim Auswaschen, das doch üblicherweise nicht sehr lange ausgedehnt wird, abermals eine Ungewißheit wegen der engsten Capillaren bekäme. Dabei können auch langsame Quellungen mitspielen.

Herstellung großoberflächiger AS, ohne solche Ultracapillaren wäre also zur endgültigen Klärung der AS-Fragen nötig und mit gewissen Naturprodukten als Gerüststoffen, wenn auch zunächst zeitraubend und mühsam, wohl auch erreichbar.

Die erste Hauptfrage betrifft dann Feststellung und theoretisches Verständnis derjenigen Funktion, welche die Beladung eines AS im Gleichgewicht mit einer Lösung verbindet mit der Zusammensetzung dieser Lösung; hierbei sind im einfachen Fall Temperatur und Druck konstant zu halten; im gegenseitigen Austausch stehen lediglich zwei Kationenarten, im verwickelteren Fall mehrere oder zunächst wenigstens ungleichwertige oder sonst sehr verschiedene Ionenarten. Der Einfluß des verschiedenen p_H-Wertes ist bestimmt meist erheblich. Der Temperaturkoeffizient wäre ebenfalls messend zu verfolgen.

Eine zweite Hauptfrage beträfe die Abhängigkeit des Wasserdampfdrucks von der Beladungsart (Ionensorten, auch p_H-Wert und Temperatur und im Zusammenhang damit die Benetzungswärme in Abhängigkeit von denselben Veränderlichen.

Daß man die Verteilungsverhältnisse grundsätzlich der Thermodynamik unterwerfen kann und mit Massenwirkungs-

gesetz bzw. Donnan-Gleichgewichten oder mit dem Nernstschen Verteilungssatz oder der Bödeker-Freundlichschen Adsorptionsgleichung formal rechnen kann, ist bekannt und oft besprochen. Was die älteren Extrapolationsfunktionen angeht, womit manche Autoren vom langsamen Endaustausch auf den in der Zeit „unendlich" erreichbaren extrapolieren, so möchten wir den nicht extrapolierten Meßgrößen das Wort reden; bei ihnen ist die Unschärfe, die doch bleibt, besser beurteilbar.

II. Kennzeichnung und Untersuchung von Austauschern

Der sehr großen praktischen Bedeutung der AS steht, wie so oft, auf kolloidchemischem Gebiet, eine noch unvollkommene Erkenntnis der Natur und Funktionsweise der AS gegenüber. Sie erscheinen wissenschaftlich als mikroheterogene Mehrstoffsysteme aus starren Teilchen ungleicher Größe, Form und Beladung; durchweg noch mit einer mindestens im allgemeinen unvermeidbaren, oft nicht beabsichtigten Schicht von Gasen und Dämpfen, im besonderen Wasser, aus der Luft überzogen. Die Phasengrenzfläche ist nicht bloß im allgemeinen in summa nur ungenau bekannt, sondern praktisch nach durchweg individuellem Verteilungsgesetz derart auf die Einzelteilchen verteilt, daß ihre Definiertheit bei den in Frage kommenden Probemengen mäßiger Größe nur mäßig sein kann. Man kann also beim Aufsuchen gesetzmäßigen Verhaltens derartiger AS von der Einführung der Grenzflächengröße, der inneren Oberfläche, in Kenngrößen kaum viel Genaues erwarten.

1. Reproduzierbarkeit eines Austauschers

Wir nehmen gewisse AS, die im großen nach (uns unbekannten) Vorschriften hergestellt sind, auf Grund unserer experimentellen Erfahrung als in befriedigenden Grenzen reproduzierbar hin, was das Gerüst anlangt. Auch hier hat man dazu erst das technische Präparat hinsichtlich Ionenbeladung und Wassergehalt durch eine Behandlung zu normieren. Die Ionenbeladungen sind im allgemeinen auf die Größenordnung von 1% Dampfdrucke und Benetzungswärmen ähnlich gut zu reproduzieren.

2. Eigenschaften des Austauschers für sich allein

Morphologie und Aufbau des Einzelkorns; Korngröße. Bei einem Kohle-AS oder einem aus sonstigen Naturstoffen bestehenden Gerüst sind alle Teilchen voneinander merklich verschieden nach Aufbau und Größe. Einzig große Industriewerke sind imstande, solche individuellen Gerüstsorten in großen Mengen und über lange Zeiten dauernd im Mittel so zu reproduzieren, daß man an ihnen bestimmte Funktionsweisen messend feststellen kann. Daß überhaupt, wie man heute weiß, brauchbare Reproduzierbarkeit besteht, hat seine Wurzel in der zum Teil an den Probenahmeverfahren entwickelten und sehr hoch ausgebildeten Mischtechnik von feinem Haufwerk, worüber die Industrie verfügt. Erheblich kann die Definiertheit der Gerüstpräparate naturgemäß nur für hinreichend große Probemengen sein.

Der Aufbau des Einzelkorns kann einem Krystallstück (Zeolith z. B.), einem Gelstück (z. B. Harz, Leim oder Kieselgel) oder einer Gewebepseudomorphose (z. B. Holzkohle) entsprechen, stets mit den in den Poren und an den Oberflächen sitzenden Imprägnationsresten; es kann sich auch um einen „Bimsstein" handeln u. a. mehr. Von Interesse, aber nur sehr roh beurteilbar, ist der Gesamtanteil so enger Capillarräume, worin Capillarkondensation bestehen bleibt. Man wird gewöhnlich auf eine Ungefährangabe der Korngröße, allenfalls der ungefähren Verteilung der Korngrößen aufs Ganze sich beschränken und durch Herkunft und Behandlungsweise des Gerüsts seinen Aufbau andeuten.

Mittelwertseigenschaften des AS für sich.

Physikalische Bewertungen liefern Farbe und Glanz als äußere Kennzeichen, Körnung und Siebanalyse. Bei Grünsanden und Kohle-AS hat man im allgemeinen 0,1 oder 0,2 bis 1 mm, bei Harz-AS 0,2—0,5 mm als untere, mit 2,5 mm als obere Korngröße. Bei silikatischen Gelen und bei Harz-AS ist die Körnung beliebig und der Verwendung anpaßbar. Körnung und Schüttgewicht, deren Funktion wesentlich das Zwischenvolumen ist, entscheiden mit über den Filterwiderstand. Er wird am Druckverlust (in ata) gemessen, den das Material mit dem Siebboden bedingt, auf dem es, etwa,

zu Enthärtungszwecken (etwa 1 m hoch) aufgeschüttet ist. Diese Höhe kann schon in Rücksicht auf die Festigkeit des AS-Materials nicht beliebig genommen werden.

Chemische Prüfung.

Gerüstanalyse (bei Silicaten vor allem von Interesse; bei Kohle-AS kann der S-Gehalt der Leistung parallel gehen; bei Harz-AS wenig charakteristisch), Vorsorbatanalyse und Wasserbestimmung dienen mehr nur der Kennzeichnung; die chemische Angriffsfestigkeit des Gerüsts, wichtig wie die mechanische, wird bei rein anorganischem AS nach seinem Verlust an SiO_2, Al_2O_3 und Alkali, bei dem organischen und Kohle-AS nach der Abgabe organischer Substanz (Färbung des Auszugs; $KMnO_4$-Titration) beurteilt.

3. Austauscherleistungen gegenüber Lösungen

a) Reversibilitätsbereich. Das Hin- und Hertreiben eines AS zwischen verschiedenen Außenlösungen, das größenordnungsweise allenfalls bis 100 mal wiederholt werden kann, beansprucht durch Quellungserscheinungen oder sogar durch Peptisation das Gerüst, sofern nicht die Lösung das Gerüst noch im eigentlichen Sinn chemisch angreift. Beim Fehlen des letzteren Angriffs entscheidet im allgemeinen wie bei Faserstoffen p_H über die Grenzen der selbsttätigen Reversibilität eines AS. Kohle-AS verfallen im alkalischen Gebiet der Peptisation. Auch die Temperatur darf deshalb nur bis wenig über 100° C steigen; man kann diese Grenzen nur durch Austauschversuche selbst feststellen, also durch die Reproduzierbarkeit der jeweils erzielbaren Belegungen.

b) Normierung des AS. Sie besteht darin, daß man ihn erschöpfend mit einer bekannten, an sich innerhalb bestimmter Bereiche willkürlich wählbaren Lösung behandelt, z. B. einen H^+-AS mit einer Schwefelsäure oder Salzsäure bestimmter Konzentration. Sie setzt sich rasch mit ihm ins Gleichgewicht und beladet ihn stark. Dann wäscht man mit reinem Wasser aus. Hat man ihn danach mit anderen Lösungen versuchsweise behandelt, so läßt er sich durch erneute Behandlung mit dieser Normiersäure wieder auf normierten Zustand bringen, bis das Gerüst von diesem Hin- und Hertreiben so mitgenommen ist,

daß eben die Reproduzierbarkeit merklich nachläßt. Ob sie das tut, wird durch

c) Austauschmessungen selbst geprüft. In der Praxis kommen da mehrere Kennzahlen in Betracht. An der Spitze die Gesamtkapazität oder Sättigungskapazität. Sie mißt die Äquivalentzahl der im AS unter den Meßbedingungen austauschbaren Kationen. Die Bedingungen sind praktisch so: Man normiert den AS (5—10 g) mit Ca^{++} aus reiner rund 10%igen $CaCl_2$-Lösung so lange, bis ein bestimmtes p_H erreicht ist (z. B. Methylorange), wäscht mit CO_2-freiem Wasser, bis die Ag^+-Reaktion ausbleibt. Ca^{++}-Normierung geht erfahrungsgemäß rascher und reichlicher als etwa die mit Na^+. Wieviel Ca^{++} austauschbar ist, erfährt man bei Neutral-AS durch Auswaschen mit NaCl-Lösung, bei H^+-Tauschern nimmt man Salzsäure; und bestimmt im Auszug das Ca^{++} analytisch, dessen Menge man praktisch meist in Gew.-% des Ca^{++}-beladenen AS oder in Milliäquivalent Ca pro Gramm Ca^{++}-beladenen AS angibt.

Bei H^+- oder OH^--AS braucht man eine Kennzahl für ihre Säure- oder Basenstärke. Dazu dient die in denselben Einheiten, die eben angeführt sind, gemessene Neutralsalzspaltung. Sie geht von AS aus, den man mit Säure bzw. Lauge auf reinen H^+-AS oder OH^--AS normiert und mit salzfreiem Wasser bis zum Neutralpunkt ausgewaschen hat. Eine gewogene Menge wird dann, bei H^+-AS mit einer NaCl-Lösung bekannter Konzentration, bei OH^--AS mit einer entsprechenden von NH_4Cl geschüttelt, und im Filtrat H^+ bzw. OH^- titriert. Die Neutralsalzspaltung, die man dann in Milliäquivalent-Gramm anzugeben pflegt (wobei eine Aussage über die Trocknungsdefinition nötig ist), hängt von Anzahl und Dissoziationstendenz der austauschaktiven Gruppen ab und mißt also beide, ungetrennt, aber immerhin so, daß etwa bei AS daran der Konstitutionseinfluß deutlich wird. Um vergleichbare Zahlen zu bekommen, muß man das Verhältnis der AS-Menge zu Volumen und Konzentration der Lösung jeweils fest wählen. Bei der Neutralsalzspaltung wird die Lösung im p_H verändert.

Titriert man dagegen nicht das Filtrat, sondern führt man die Titration in Gegenwart des (auf Säure bzw. Base normierten) AS, der bis zur Neutralität ausgewaschen war, durch, mit der

Glaselektrode im Rührgefäß unter p_H-Messung, so hat man die p_H-Titration analog dem Verfahren in der Bodenkunde. Sie liefert die Pufferungskurven, p_H gegen ccm Lauge (bzw. Säure), und ein ganz brauchbares Maß für die Säure- (bzw. Basen-) Stärke des AS. Zugleich geben die Kurven ein p_H-Arbeitsintervall, das, in ccm Lauge gemessen, sehr stark anwächst mit der Säurestärke; es ist für Wasserreinigungsverfahren und ganz allgemein für selektive Kationentrennung wichtig. Bei dieser Bestimmung im Gegensatz zur vorigen benützt man nur eine kleine bekannte Menge Neutralsalze, womit die Titration begonnen wird, und man führt sie bis zum Neutralitätspunkt in der umgerührten AS-Aufschlämmung.

Die H^+-Kapazität hängt bei starren wie bei quellfähigen AS, wie die Pufferungskurven (p_H gegen ccm Lauge) zeigen, von folgenden Faktoren weiter ab:

1. Vom AS selbst,
2. von der eingetauschten Ionenart,
3. von ihrer Konzentration (wenig) — im üblichen Bereich),
4. von der Einwirkungsdauer (nach kurzem nur wenig),
5. von anderen Lösungsgenossen (wenig, außer von H^+),
6. von der Temperatur.

Die Einflüsse 3 und 5 hat man bekanntlich mit den verschiedenen Funktionen erfaßt, die auf Massenwirkungsgesetz, Verteilungssatz oder Bödeker-Freundlichsche bzw. Langmuirsche Adsorptionsfunktionen gegründet, aber aus keinem streng gewonnen werden können.

d) Waschwirkungen. Nach jeder Austauschung muß man die anhaftende Lösung entfernen. Das dazu nötige Auswaschen, das mithin schon dem Normierungsaustausch folgen muß, bedingt erfahrungsgemäß zwar keine irgend erhebliche Störung der Reproduzierbarkeit, aber je nach Dauer und Handhabung doch eine unter Umständen fühlbare weitere Unschärfe.

4. Der Wasserhaushalt des Austauschers

a) Der Definiertheitsbereich. Jeder bereits (durch vorherige Normierung) definierte AS ist noch durch eine Aufbewahrung unter konstantem Wasserdampfdruck, z. B. über einer Schwefelsäure bestimmter Konzentration bezüglich Wasser-

gehalt zu definieren. Doch wird dies erfahrungsgemäß längstens in wenigen Stunden erreicht, sofern der Abstand vom Gleichgewicht nicht groß, der Dampfdruck selbst aber nicht zu klein ist. Es ist dann der Wassergehalt des AS auf die Größenordnung eines Prozent etwa, und auch wohl genauer definiert.

b) Wassergehalt und Quellung. Während Zeolithe u. dgl. praktisch nicht quellen, tun das Kohle-H^+-AS und die Harz-AS. Gewisse Hystereseerscheinungen (vgl. weiter unten) stehen damit in Zusammenhang.

c) Wassergehalt als Funktion von AS, Sorbat und Temperatur hat im Vergleich zu reinen AS-Messungen erst wenig Bearbeitung erfahren. Die Abhängigkeit vom AS wird durch dessen Oberflächenhydrophilie oder -phobie bestimmt, sowie durch die damit verknüpften Quellungsmöglichkeiten und damit seine Mikrostruktur. Der Einfluß des Sorbats hängt vorab mit der Ionenhydratation zusammen und wird durch sie bestimmt, gewinnt aber durch quellende oder entquellende Sorbateinflüsse die hinzutreten, verwickelteren Charakter. Der Einfluß der Temperatur läßt sich, da (und insoweit) es sich um Gleichgewichte handelt, qualitativ thermodynamisch übersehen und zum Teil quantitativ verfolgen.

Man hat den Wassergehalt der AS schon früh durch die Hygroskopizität (Hy) definiert, durch Übereinkunft. So gibt 1898/1900 Mitscherlich Hy als die Gesamtmenge H_2O in Gramm, die von 100 g (P_2O_5) trockenem AS beim Dampfdruck 10%-iger Schwefelsäure (100 g H_2SO_4; 1000 g H_2O) bei 15° C angelagert werden. Vageler wählt dieselbe Größe, aber für die bequemere Temperatur 20° C. Diese Definition geht darauf zurück, daß bei Hy eben die monomolekulare Schicht erreicht sei (Rodewald), die Grenze zwischen Benetzungs- und Capillarwasser vorläge (Mitscherlich), weitere Wasseraufnahme keine weitere Wärme mehr entbinde.

Da die Dampfdruckkurven von 10%-iger Schwefelsäure und von verschieden wasserbeladenen AS einander ähnlich liegen, so erhält man beim Wassergehalt der Säure als Ordinate, dem Wassergehalt des AS als Abscisse eine Gerade, womit sich Hy leicht bestimmt.

Oder man trocknet vom lufttrockenen AS aus bei 105° (St. Kühn, 1932) und erhält so auf $\pm$ 4% Hy.

Am zweckmäßigsten und voraussetzungslosesten ist aber die zuerst genannte Mitscherlich-Methode und zwar in der Form, daß man nach Zsigmondy-Anderson (1914) die Dampfdruckkurve des AS zugleich mit seinem jeweiligen Wassergehalt bestimmt. Dies Verfahren ist 1922 von Bror Gustaver verbessert worden; auch P. Kubelka hat 1931 eine interessante Arbeit darüber angestellt.

Wegen des Zusammenhanges zwischen Benetzungswärme (abgekürzt BW) r und Dampfdruck, den die Thermodynamik gibt, kann man auch Mitscherlichs Berechnung mit $Hy = \frac{1}{c} \cdot \log\left(\frac{r_0 + i}{i}\right)$ anwenden, wo die Konstanten aus 3 Punkten der BW als Funktion des Wassergehalts entnommen werden.

Endlich kann man mehr oder minder genähert Hy auch aus der Ionenbelegung ableiten nach Vageler, Vageler-Alten und Alten-Kurmies.

d) Die BW. Ihre Messungsschwierigkeit liegt zum kleineren Teil in deren Kleinheit an sich; mehr in der experimentellen Schwierigkeit, AS-Material scharf bekannten Wassergehalts aus dem Vorrat in die Benetzungsflüssigkeit einzubringen ohne Änderung des Gehaltes an Wasser, und es darin außerdem noch rasch zu verteilen. Ablassen des Pulvers aus einem bereits in der Flüssigkeit oder über ihr im Calorimeter hängenden Zylinder durch Lüften eines Bodenverschlusses verwendet Iljin 1934 wie 1929. Einschütten durch Kippen benützt Janert 1931, dessen gute Mittelwerte aus immerhin um $\pm 5\%$ schwankenden Einzelwerten kommen.

Die Vorstellung von der Wasserbindung sieht etwa so aus: Wasser kann nur auf der Gerüstoberfläche — eventuell der inneren — gebunden werden. Diese Gerüstfläche kann sich erstens etwa monomolekular bedecken. Zweitens kann sie in ihren Capillaren durch Capillarkondensation Wasser bzw. Lösungen festhalten, auch wenn das Pulver des AS trocken erscheint.

IV. Experimentelle Untersuchungen

1. Die Normierung der Austauscher

Von der I. G. Farbenindustrie A.G. wurden uns die technischen H^+-AS Dusarit, B 200 und C 200 überlassen in dankens-

werter Weise. Wir benutzen gern die Gelegenheit, der I. G. Farbenindustrie A.G. auch für große anderweitige Förderung unserer Forschungsarbeiten unseren Dank zu sagen.

Die genannten Kohle-AS enthielten von der Herstellung noch beträchtliche Mengen freier Säure und zwar Schwefelsäure, sowie auch andere eingetauschte Ionen.

Die durch Aussieben auf bestimmte Korngröße gebrachten AS, wiederholt mehrere Stunden mit 17—20%-iger Schwefelsäure geschüttelt, gaben feinste Teilchen frei. Die AS-Schicht hielt sie beim Filtrieren wieder fest; auch Sieben ließ sie dann nicht entfernen. Deshalb wurden die einzelnen Proben in Wasser aufgeschlämmt, um sie durch Abgießen der überstehenden Lösung, die grau bis gelb war, zu reinigen. Dies Schlämmen wurde so lange wiederholt, bis die überstehende Lösung vollkommen farblos war, gegen Methylorange neutral reagierte, und mit Ba^{++} keine SO_4-Reaktion mehr gab. Die auf der Nutsche vom meisten Wasser befreiten Proben, an der Luft getrocknet, wurden dann gleichmäßig miteinander vermengt und in einem Glasbehälter dicht verschlossen aufbewahrt. Die Kennzeichnung dieser vorherigen H^+-Beladung wird im folgenden den AS-Namen vorangesetzt.

2. Die allgemeinen Eigenschaften der AS für sich

Physikalische Eigenschaften. Das Aussehen der 3AS:

Lufttrockene Proben (30—40% H_2O) tiefschwarz, mit abnehmendem Wassergehalt nach grauschwarz übergehend.

Es liegen 2 Teilchensorten im einzelnen AS gemischt vor, eine matt, fasrig, weich, ist Holzkohle; die andere glänzend, körnig, spröde.

Die mikrophotographisch ausgemessene Korngröße betrug 0,4—0,9 mm.

Schüttvolumen war für:

1 g H^+ Dusarit	(P_2O_5 „trocken")	1,24 ccm	(0,806 g)
1 g H^+B 200	„	1,31 „	(0,764 g)
1 g H^+C 200	„	1,23 „	(0,813 g)

Die in Klammer gesetzten Zahlen sind die Schüttgewichte (d) pro ccm; ihre Abhängigkeit vom Quellungsgrad vgl. weiter unten bei Quellung.

Das wahre spezifische Gewicht, das der AS porenfrei hätte, wurde am feinst im Achatmörser zerriebenen AS so bestimmt, daß er in ein halb mit Wasser gefülltes 25 ccm-Pyknometer gebracht, im Exsiccator mehrere Tage mit der Ölpumpe entlüftet wurde, bis Bläschen ausblieben. Dann wurde mit ausgekochtem Wasser aufgefüllt und gewogen. Es ergaben sich die Dichten:

Dusarit $s = 1{,}66$
B 200 $s = 1{,}78$
C 200 $s = 1{,}88$

Diese Zahlen stimmen nahe zu denen für Kohle (Landolt-Börnstein). Man berechnet daraus in üblicher Weise nach $P = 100\,(d - s)/d$ die Porosität, das relative Porenvolumen:

P für Dusarit zu 51%
„ „ B 200 zu 57%
„ „ C 200 zu 57%

Diese Zahl hat aber geringe Bedeutung, weil die funktionale Rolle der groben Schüttzwischenräume und die der eigentlichen feinen Poren — in dieser Zahl sind beide unscheidbar vermischt — bei den Betätigungen der Austauscher ganz verschieden ist[1]).

Chemische Eigenschaften der benutzten AS. Veraschen der AS im elektrischen Ofen bei 800° C ergab, auf P_2O_5 „trocken" bezogen, einen Aschegehalt

bei H^+-Dusarit 2,39; 2,45%; Mittel 2,42%
„ H^+B 200 8,80; 8,56%; „ 8,68%
„ H^+C 200 4,66; 4,58%; „ 4,62%

Qualitative Untersuchung der rötlich braunen Asche ergab Anwesenheit von Fe''', SiO_2, Ca'', Mg'', SO_4''.

Der Gesamtschwefelgehalt der AS erlaubt einen Rückschluß auf die obere Grenze des möglichen Schwefelsäuregehalts und ist nach der bekannten Eschka-Methode[2]) bestimmt worden. Bezogen auf P_2O_5-„trockene" Substanz findet man für

H^+-Dusarit 6,76% S-Gehalt
H^+-B 200 7,34% „
H^+-C 200 8,46% „

[1]) Vgl. z. B. F. Krczil, Untersuchung und Bewertung technischer Adsorptionsstoffe, Leipzig 1931, S. 93.

[2]) Z. analyt. Chem. **17**, 497 (1878).

Als P_2O_5 „trocken" haben wir jeweils die über P_2O_5 bzw. H_2SO_4 getrockneten Proben bezeichnet. Sie sind leicht ziemlich genau reproduzierbar. Dagegen läßt sich mit vollkommen getrockneten AS[1]) kaum arbeiten, weil sie so rasch und undefinierbar Wasser anziehen. Den Wassergehalt der lufttrockenen Proben haben wir durch 4-wöchentliches Aufbewahren von je 2 Parallelproben im Vakuumexsiccator, einmal über H_2SO_4, ein andermal über P_2O_5 bestimmt mit übereinstimmend folgendem Ergebnis:

H^+-Dusarit	23,27%	H_2O
H^+-B 200	31,5 %	„
H^+-C 200	32,80%	„

3. Austauschmessungen

Vorversuche hatten die aus der Ähnlichkeit der frei gewählten AS H^+-Dusarit, H^+-B 200 und H^+-C 200 abgeleitete Ähnlichkeit auch ihrer AS-Leistung bestätigt.

Daher wurde nur an einem AS, H^+-B 200 als Beispiel versucht, einen allgemeinen Überblick über die AS-Leistungen zu gewinnen.

Jeweils 1 g normierter lufttrockener AS blieb mit je 20, 50, 70, 100 ccm 1/1 n-Lösung von NaCl, KCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$ oder $BaCl_2$ unter häufigem Umschütteln in Berührung.

Dann wurden die Mischungen filtriert, der AS auf dem Filter wiederholt mit kleinen Mengen CO_2-freien Wassers — bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen.

Filtrat und Waschwasser wurde mit 1/10 n-NaOH gegen Methylorange titriert. Die Anzahl ccm Lauge sind ein Maß für die Menge der so vom AS in die Lösung gegebenen H^+.

Tabelle 1

V = ccm 1/1 n-Salzlösung = Milliäq. Kation einwirkend auf 1 g AS	C = ccm 1/10 n-NaOH bei Einwirkung von				
	NaCl	KCl	$MgCl_2$	$CaCl_2$	$BaCl_2$
20	14,6	15,0	15,7	16,8	17,1
50	15,4	15,9	16,4	17,3	17,7
70	15,8	16,1	16,7	17,5	17,8
100	16,1	16,4	16,8	17,8	18,1

[1]) Vgl. schon Rodewald, Z. physik. Chem. 24, 196 (1897).

In 2 Tagen Frist hatte sich das Gleichgewicht jeweils schon sehr genähert eingestellt, so daß weiterer Austausch kaum noch erfolgte.

Graphische Darstellung deutet zwar an, daß der Austausch mit wachsendem ccm-Angebot an Salzlösung einem Grenzwert zustrebt aber nichts weist darauf, daß die Grenzwerte nicht ähnliche Unterschiede zeigen, wie die für 100 ccm erhaltenen Zahlen. Es ist wohl denkbar, daß zuletzt für große E keineswegs alles H^+ ausgetauscht ist, aber doch immer etwa gleich viel, etwas verschieden je nach der Salzlösungsart.

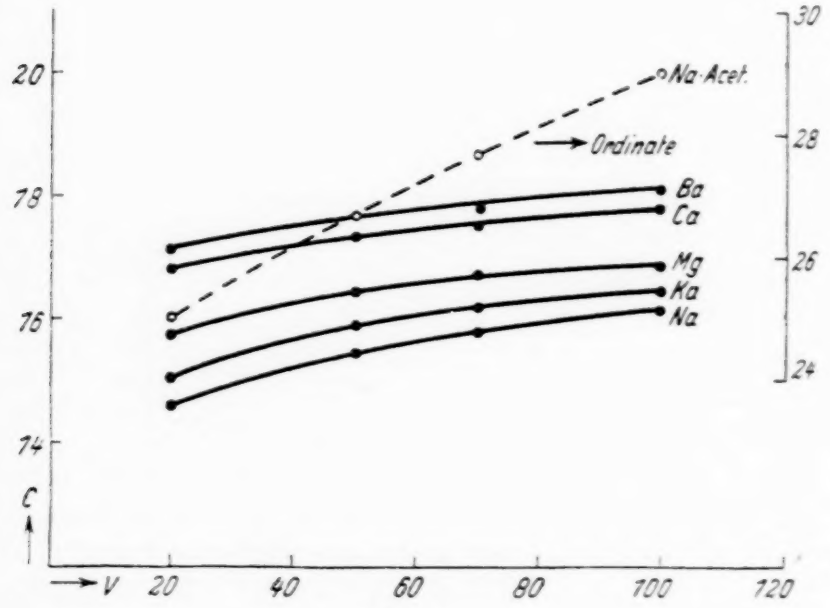


Abb. 1

Also werden die Kurven von Abb. 1 nach rechts wohl so extrapoliert werden müssen, daß sie alle einigermaßen demselben Punkt zustreben.

Daß die AS-Leistungen bei endlichem V (pro g AS) für verschiedene Kationen immerhin verschieden bleiben, die Gleichgewichte also hier von der Ionenart abhängen, ist als eine Tatsache zu buchen. Interessant ist die Reihenfolge der AS-Leistungen mit der Kationensorte, wo das stark wasserbindende Mg^{++} sich deshalb den einwertigen näher anschließt, unter denen das stark wasserbindende Na^+ dominiert.

Wie groß die Leistung dieser neuen H^+-AS ist im Vergleich mit früheren, das zeigt ein Vergleich mit den Permutitsäuren[1]), wo bei 100 Milliäq. Neutralsalz

	NaCl	KCl	$BaCl^2$	nur
	1,60	2,60	2,20	und
bei Humussäure:	0,65	0,80	1,15 ccm	1/10 n-NaOH

titriert wurden.

Rohe Schätzung liefert übrigens als Sättigungskapazität aus den obigen Versuchen 22 bis allerhöchstens etwa 34 ccm, unsicher wegen der schwach gestützten Extrapolation. Daß man diesen Zahlen näherkommen kann, läßt sich statt mit einmaligem größeren Lösungsangebot wirkungsvoller zeigen bei wiederholtem Angebot, wobei man nach Auswaschfunktionen arbeitet[2]).

1 g AS wird mit 50 ccm wie vorhin 1/1 n-Neutralsalzlösung (NaCl, KCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $BaCl_2$) versetzt und kurz aufgekocht, filtriert und bis zur Neutralität gegen Methylorange gewaschen, Filtrat + Waschwasser titriert wie oben. Dann wird der ausgewaschene Rückstand ebenso behandelt, und dies Verfahren allenfalls mehrfach wiederholt. Versetzte man die Neutralsalzlösungen für sich mit der dem Waschwasser entsprechenden Wassermenge, so war eine Alkalescenz von 0,04 ccm 0,1 n-HCl wegzunehmen. Diese Alkalescenz, zum Teil vom Glas bedingt, mag mögliche Ungenauigkeit beurteilen lassen. Die Ergebnisse zeigt Tab. 2.

Tabelle 2

Behandlungszahl	SV = Anzahl ccm in summa zur Einwirkung kommender 1/1 n-Neutralsalzlösung (je 50 ccm, stets frisch)	C = Verbrauchte ccm 1/10 n-NaOH pro 1 g AS bei Einwirkung von: NaCl	KCl	$MgCl_2$	$CaCl_2$	$BaCl_2$
(1 nach 2 Tagen vgl. oben)		15,4	15,9	16,4	17,3	17,7
1	50	15,30	15,90	16,65	17,50	17,65
2	100	16,52	17,58	18,54	19,53	19,47
3	150	17,08	18,23	19,38	20,42	20,31
4	200	17,36	18,59	19,87	20,98	20,73
5	250	17,57	18,76	20,18	21,41	21,06
6	300	17,69	18,90	20,45	21,69	21,29
7	350	17,74	19,01	20,64	21,97	21,33
8	400	17,79	19,07	20,75	22,14	21,47

[1]) Vgl. Beling, Kolloid-Beih. **35**, 267 (1932).

[2]) Vgl. W. Ostwald, Wiss. Grundlagen d. analytischen Chemie, 1907.

Auch nach der achten Behandlung war das Filtrat noch neutral bei den einwertigen, schwach sauer bei den zweiwertigen Kationen, obschon die Lösung für sich ganz schwach alkalisch gewesen war. Ein sehr kleiner Austausch findet also noch immer statt, obwohl diese Art der Auswaschung mit Neutralsalzlösung viel stärker wirkt, als wenn man z. B. die ganzen 400 ccm auf einmal zur Einwirkung gebracht und nichts erneuert hätte.

Gemeinsam allen Neutralsalzbehandlungen ist es, daß für lim $V = \infty$ $p_H = 7$ ist. Und dies ist auch die Ursache dafür, daß aus ihnen allen mindestens mit erheblicher Näherung eine und dieselbe H^+-Sättigungskapazität sich bestimmt. Eine geringfügige Streuung dieser „Neutralsalzkapazität des H^+" kann zustande kommen, wenn p_H durch zu hohe Konzentration der verschiedenen Kationenlösungen (auch durch die Anionen darin) verschieden beeinflußt wird, indem sie die Aktivität von H^+ verschieden ändern. Immerhin aber wird die noch bei $p_H = 7$ bestehende H^+-Konzentration einen beträchtlichen Teil an H^+ im AS zurückhalten, welcher also bei dieser Bedingung nicht austauschbar bleibt. Dagegen ist natürlich zu erwarten, daß bei größerem p_H noch mehr H^+ ausgetauscht wird, indem der H^+-„Gegendruck" jetzt kleiner ist, wobei gleichzeitig auch OH^-'-Sorption dann mehr mitwirkt als bei $p_H = 7$. Die folgenden Versuche sind wie die von Tab. 1 und 2 durchgeführt, nur mit Natriumacetat und Bariumacetat statt NaCl, KCl usw. und Phenolphthalein statt Methylorange (vgl. Tab. 3 und 4).

Auch hier ist die Konzentrationsabhängigkeit und die größere Verdrängungsleistung des zweiwertigen Ions dieselbe wie bei der Neutralsalzwirkung.

Um auch den Extremfall stark alkalischer Lösung roh zu übersehen, wurde auch mit 0,1 n-NaOH behandelt.

Tabelle 3 (analog Tab. 1)

V	C bei Einwirkung von Na-Acetat	
20	25,0	
50	26,6	(vgl. Abb. 1,
70	27,8	Ordinate rechts)
100	29,0	

Tabelle 4 (analog Tab. 2)

n	SV	C bei Einwirkung von 1/1 n-	
		Na-Acetat	Ba-Acetat
1	50	26,60	27,60
2	100	30,55	30,96
3	150	32,90	32,57
4	200	34,22	33,26
5	250	35,34	33,82
6	300	36,08	34,20
7	350	36,61	34,58 (Spuren SO_4''
8	400	37,03	34,96 mit Barium
9	450	37,45	35,34 nachweisbar

1 g AS mit 50 ccm 0,1 n-NaOH blieb 2 Tage stehen unter häufigem Umschütteln. Dabei färbte sich die überstehende Lösung infolge Peptisation schwachgelb. 25 ccm davon wurden abgehebert und mit 0,1 n-HCl gegen Methylorange titriert (Werte 1 von Tab. 5). Der Rest wurde filtriert, der AS auf dem Filter gewaschen, dies Filtrat + Waschwasser titriert (Werte 2, Summe beider Werte 3). Aus den HCl-Titrationen ist für die Tab. 5 jeweils der NaOH (0,1 n)-Verbrauch pro Gramm „P_2O_5-trockenen" AS berechnet. Die Zahlen bei Verwendung von 50 ccm Ausgangslauge, die auf 100 ccm bzw. 150 ccm verdünnt wurde, enthält Tab. 5. Die verbrauchte NaOH-Menge sinkt mit wachsendem Volumen. Das entspräche der Abnahme bei apolarer Sorption angelagerter Menge bei steigendem Volumen, aber auch dem erwarteten Einfluß gesenkten p_H.

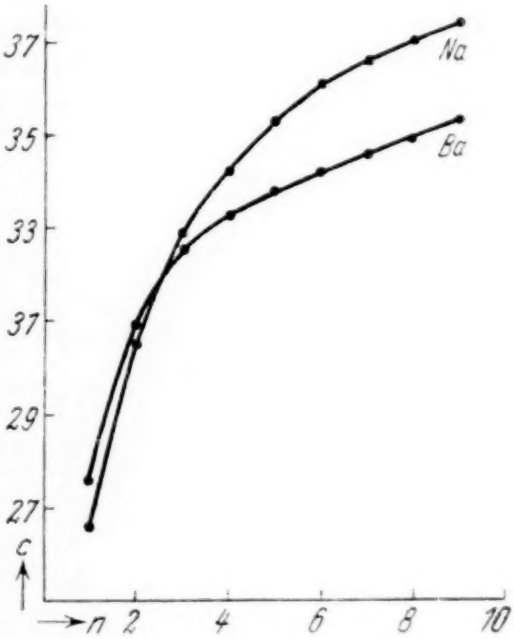


Abb. 2

Dürfte man die Geraden, die man C gegen n (hier Normalität) auftragend erhält, auf $n = 0$, also $p_H = 7$ extrapolieren, so käme man auf $C = 36$ ccm, einen Wert mithin, der nahe

an den mit den Acetaten erhaltenen Wert kommt (vgl. Tab. 5 und Abb. 3).

Tabelle 5
(*V* und *C* analog Tab. 1)

V	*n*	*C*-Werte 1	*C*-Werte 2	*C*-Werte 3
50	0,1	39,8	36,5	38,2 (nirgends SO_4''
100	0,05	37,9	36,5	37,1 nachweisbar
150	0,033	37,3	36,3	36,7

Behandelt man 1 g AS 2 Tage lang unter Umschütteln mit 25, 50, 75 ccm 0,1 n-NaOH, filtriert, wäscht aus und titriert Filtrat + Waschwasser, so findet man 31,4, 36,5 36,0 ccm Verbrauch, also von 50 ccm ab etwa den extrapolierten Wert, der zugleich mit dem von Tab. 4 nahe zusammenkommt.

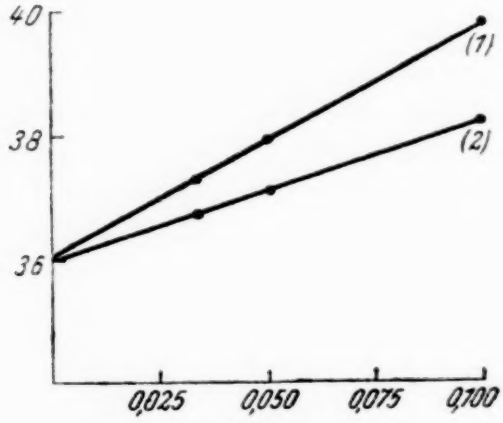


Abb. 3

Endlich gaben unsere Schwefelbestimmungen nach Eschka einen S-Gehalt, der für H^+-B 200, den für die angeführten AS-Versuche benutzten AS, zu 22,4% H_2SO_4 und zu 45,9 ccm 0,1 n-NaOH führen würde. Danach wäre ein großer Teil des S nicht Sulfatschwefel oder doch nicht H_2SO_4 oder wenn dieses, dann aus einem unbekannten Grund nicht austauschbar.

Ergebnis: Die H^+-AS-Gleichgewichte werden also rasch erreicht, liegen bei etwa gleichem p_H ähnlich, wobei aber die H^+-Verdrängungsstärke in der Reihe Na, K, Mg, Ca, Ba steigt und bei erschöpfender Neutralsalzbehandlung einen ziemlich scharfen, für das Neutral-p_H kennzeichnenden Wert der Sättigungskapazität ergibt. Mit gleich konzentrierten Lösungen von

Na- oder Ba-Acetat kommt man bereits auf über $1^1/_2$-fache H^+-Verdrängung. Und diesen Wert erreicht man bereits mit nur 50 ccm 1/10 n-NaOH, so daß der maximale Wert noch näher an dem aus der reinen S-Bestimmung errechneten liegen muß.

4. Der Wassergehalt des Austauschers

a) Definiertheitsgrenzen. An sich durch Wasserdampfdrucke gut festlegbar, leidet die Definiertheit unter Nachwirkungserscheinungen, wie man sie schon seit van Bemmelens klassischen Messungen kennt. Daher muß die Vorbehandlung zur Normierung auf bestimmten Wassergehalt vor allem zeitlich gut angegeben werden. Erfüllung und Entleerung der feinsten Capillaren von flüssigem Wasser bzw. Lösung hat erhebliche Zeitfristen nötig, vollends, wenn man, wie meist der Fall, an einem Durcheinanderbewegen des sandigen AS-Materials gehindert ist. Neben dem Gehalt an Capillarkondensat, den auch ein nicht austauschendes Kolloid hätte, kommt als ein wohl wesentlich kleinerer Anteil das auf den sonstigen Flächen adsorbierte Wasser in Betracht. Endlich ein dritter Anteil, das Vorsorbatwasser, allgemeiner das Sorbatwasser. Es ist unwahrscheinlich, daß man AS vorbeladen über die kritische Temperatur (allgemein gesagt des Ionenlösungsmittels) erwärmen könnte, ohne daß der Sorbatzustand in ihnen und zwar der der sorbierten Ionen eine irreparable Veränderung erführe.

b) Normierung der AS auf Wassergehalt. Trocknung bei 100° C führte bereits zur Kornzerkleinerung. Deshalb wurde jeweils 1 g AS rund 4 Wochen lang im Vakuumexsiccator über H_2SO_4-H_2O-Mischungen passenden Dampfdrucks aufbewahrt, und durch Auswägen der Gläschen der Wassergehalt bestimmt, bezogen auf volle Entwässerung über P_2O_5.

c) Die Quellung der benutzten AS. Obwohl bei Kohle im allgemeinen die Quellung als klein gilt, so fiel doch bei unseren AS bald auf, daß Wasseraufnahme ihre Raumerfüllung merklich steigerte, die Festigkeit des einzelnen Korns gegen Druck und Reibung aber herabsetzte. Deshalb sind folgende Versuche angestellt worden

Bestimmung des Schüttvolumens in einem 0,7 mm weiten und 170 mm langen Gefäß mit eingeschliffenem Glasstopfen.

Darein wurden die Proben von 0,2 zu 0,2 ccm nach und nach durch leichtes Klopfen am Glas eingerüttelt. Ablesung auf 0,02 ccm. Tab. 6 enthält unter *SV* die Schüttvolumina und die Gew.-Prozente an Wasser. Die Proben waren durch Entwässerung normiert, nur die mit einem Stern versehenen durch Bewässerung.

Tabelle 6

H^+-Dusarit		H^+-B 200		H^+-C 200	
SV	% H_2O	*SV*	% H_2O	*SV*	% H_2O
1,31	5,3	1,31	0,0	1,23	0,0
1,44	12,8	1,38	5,9	1,46	14,2
1,64	26,1	1,43	13,0	1,70	28,7
1,75	33,2	1,70	26,3	1,87	42,3
		1,87	37,2	2,08	54,6
		1,99	46,7	1,60	19,6
		1,61	22,9		

Bei dieser Anordnung erwiesen sich alle Proben bis zu einer Wasseraufnahme von rund 50% schüttrocken. Hier ist eine bewegende Wirkung von Bläschen anläßlich einer Schaumbildung ausgeschlossen, im Unterschied zu Pawlows Anordnung, der Quellung im Überschuß des Quellungsmittels untersuchte[1]).

Unsere gemessenen Schüttvolumina wachsen der Wassergehaltszunahme etwa proportional. Nach dem einfachen Quellungsgesetz, das I. R. Katz[2]) für massive gequollene Körper anführt, setzt sich das Volumen des gequollenen Körpers zwar genähert additiv aus den Raumerfüllungen der Komponenten zusammen, aber es tritt dabei eine kleine Kontraktion auf. Bei den Schüttvolumina unserer Kohle-H^+ AS ist es umgekehrt (vgl. Tab. 7).

Auch hier erhält man Gerade, was bei der Kleinheit der Differenzen nicht merkwürdig ist. Jedenfalls ist die Tatsache der gesetzmäßigen Quellung gesichert.

d) Der Wassergehalt der AS als Funktion des Wasserdampfdruckes. Der Wassergehalt hängt ab vom AS selbst, von seinem Sorbat und von der Temperatur. Da bei den Versuchen die ersten beiden im wesentlichen gegeben sind, so sind zuerst

[1]) Vgl. Kolloid-Z. **42**, 112 (1927).

[2]) I. R. Katz, Die Gesetze der Quellung. Dresden 1916.

Tabelle 7

% H_2O = Wassergehalt, berechnet auf trockenen AS, graphisch durch Extrapolation auf 0 erhalten;
V gem. = gemessenes Volumen;
V ber. = additiv berechnetes Volumen;
D = Volumendifferenz gemessen-berechnet.

	H^+-Dusarit			H^+-B 200			H^+-C 200		
% H_2O	V gem.	V ber.	D	V gem.	V ber.	D	V gem.	V ber.	D
0	1,25	1,25	0,00	1,30	1,30	0,00	1,25	1,25	0,00
5	1,32	1,30	0,02	1,38	1,35	0,03	1,32	1,30	0,02
15	1,47	1,40	0,07	1,53	1,45	0,08	1,48	1,40	0,08
25	1,22	1,50	0,12	1,68	1,55	0,13	1,63	1,50	0,13
35	1,77	1,60	0,17	1,83	1,65	0,18	1,79	1,60	0,19
45	1,91	1,70	0,21	1,99	1,75	0,24	1,94	1,70	0,24
55							2,10	1,80	0,30

die Konzentrationsfunktionen zu ermitteln, die Wassergehalt des AS und Wassergehalt des ihm angrenzenden Dampfraumes verknüpfen, also die Dampfdruckisothermen.

Die klassische Methode zu ihrer vollständigen Aufnahme, die Exsiccatormethode gab van Bemmelen[1]) an. Er hat dabei dampfdruckbestimmende Flüssigkeiten benutzt, Mischungen von H_2SO_4 und H_2O. Mit Flüssigkeitsgemischen gestuften Dampfdrucks arbeitete auch Zsigmondy, der eine eigene Apparatur dazu entwickelte[2]). Wegen der trägen Einstellung des Wasserdampfgleichgewichtes[3]) über die Mischungen braucht man dabei mehrere Wochen. Nach dem Vorbild von F. T. Trouton und B. Pool[4]) bedient sich Bror Gustaver[5]) einer apparativen Anordnung mit Vakuumbenutzung, die es erlaubt, die Dämpfe der reinen Flüssigkeit portionsweise dem Adsorbens zuzuführen. Der Gleichgewichtsdampfdruck wird manometrisch, die aufgenommene Wassermenge gewichtsmäßig bestimmt. Nach den Untersuchungen von Bror Gustaver und schon von Bachmann und L. Maier stellt sich das Sorptionsgleichgewicht selbst verhältnismäßig schnell, zum Teil schon inner-

[1]) Z. anorg. Chem. **13**, 234 (1896).
[2]) R. Zsigmondy, W. Bachmann u. E. Steffenson, Z. anorg. Chem. **75**, 189 (1911).
[3]) W. Bachmann u. L. Maier, Z. anorg. allg. Chem. **168**, 65 (1927).
[4]) Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **77**, 292 (1906) und **79**, 383 (1907).
[5]) Kolloid-Beih. **15**, 185 (1922).

halb weniger Stunden ein, so daß die neue Anordnung einen großen Gewinn bedeutet.

Wir haben uns neben der Exsiccatormethode, um Zuverlässigkeit und Reproduzierbarkeit zu prüfen, der portionsweisen Dampfzuführung bedient. Unter verschiedenen Konstruktionen, im Anschluß an Zsigmondys und Gustavers Apparate bewährte sich die folgende Anordnung, die ohne Abbildung verständlich ist.

Ein Sorptionsgefäß *A* (25 ccm Inhalt) läßt sich durch Hahn a_1 verschlossen, zum Auswägen jeweils am Normalschliff a_2 abnehmen. Ein Kolben *B* (200 ccm) enthält die Flüssigkeit, deren Dampf sorbiert werden soll; er ist bei unseren Versuchen mit ausgekochtem destilliertem Wasser halb gefüllt. Den Dampfdruckausgleich besorgte ein Kölbchen *D* (150 ccm) mit Hahn *d*, durch einen Schliff an die Apparatur angeschlossen. Es nahm auch zeitweilig P_2O_5 auf, um die Sorbentien im Vakuum ganz zu entwässern.

Den Druck maß ein um 75° aus der Senkrechten geneigtes Differentialmanometer. Ansatzstück *E* mit Hahn führt zu einer Hg-Diffusionspumpe, die die Apparatur auf $^1/_{1000}$ mm Hg evakuiert, ablesbar an einem Leybold-Vakuskop. Alle Schliffe und Hähne, mit Apiezon gefettet, hielten während der Versuche dicht. Dabei tauchte, ausgenommen das Manometer, die ganze Apparatur in einen Wasserthermostaten, der elektrisch geheizt, mit Kontaktthermometer auf $20{,}2 \pm 0{,}1°$ C konstant blieb.

Ausführung der Messungen: War *B* mit Wasser halb gefüllt, so wurde abgepumpt bis zu dem für die betreffende Temperatur geltenden Dampfdruck (bei 20,0° C 17,5 mm). Das Sorptionsgefäß *A* wurde zuerst gewogen, dann mit dem AS beschickt und unter Vakuum mit dem Ausgleichsgefäß *D* (P_2O_5-Füllung) verbunden, bis zur Gewichtskonstanz. Das Gewicht des „trockenen" Sorbens war damit bekannt.

Die Bewässerung erfolgte so: Kurzes oder längeres Öffnen des Gefäßes *B* ließ ins Vakuum über den AS Wasserdampf einströmen, allenfalls unter Einschaltung des vom P_2O_5 befreiten Ausgleichsgefäßes *D*. Nach Verschließen von *B* zeigte das fallende Manometer rasche Sorption des Wasserdampfes an. Nach spätestens 8—10 Stunden war Gleichgewicht erreicht. Der Dampfdruck wurde dann abgelesen, und die sorbierte Wasser-

menge durch Wägung bestimmt. Diese Versuche wurden gestuft so lange fortgeführt, bis das Sorbens gesättigt, naß, der Dampfdruck reinen Wassers also praktisch erreicht war.

Bei der nachfolgenden Entwässerung läßt man das Sorbens seinen Wasserdampf ins evakuierte Ausgleichsgefäß abgeben, wartet Konstantwerden des Manometers, also Gleichgewicht ab und bestimmt dazu durch Auswägen den Wassergehalt des AS. Das ließ sich schrittweise, allenfalls unter Einschaltung des mit P_2O_5 gefüllten Ausgleichsgefäßes D fortsetzen, und so die Desorptionskurve, die Entwässerungsisotherme aufnehmen.

Anders die Exsiccatormethode: 1 g AS in ein kleines Wägegläschen eingewogen, steht rund 6—8 Wochen in einem kleinen Vakuumexsiccator über Schwefelsäure bestimmter Konzentration; er ist bis auf ihren konstanten Enddruck evakuiert, und sitzt in einem großen auf 20° C gehaltenen Thermostaten. War die Gewichtsänderung des AS hinreichend klein geworden, wurde der Versuch abgebrochen, aus der Wägung die prozentuale Wasseraufnahme, bezogen auf Trockensubstanz, bestimmt, und zu der durch Titration oder mit dem Aräometer gefundenen Säurekonzentration ihr Dampfdruck nachgeschlagen (Landolt-Börnstein-Roth-Scheel). Ergebnisse der Exsiccatormessungen bei Desorption vgl. Tab. 8.

Tabelle 8

p = Druck mm Hg	% H_2O bezogen auf Trockensubstanz			
	H^+-Dusarit	H^+-B 200		H^+-C 200
0	3,5	3,3	(6,55)	4,3
0,2	6,7	6,4	(12,5)	7,9
2,4	12,8	13,0	(25,8)	14,2
9,2	26,1	26,3	(52,2)	28,7
13,7	33,2	37,2	(73,8)	42,2
16,7	40,0	46,7	(92,6)	54,6
		50,4	(100,0)	

Anmerkung: Eingeklammerte Zahlen = Prozent des bis zum Naßwerden möglichen Wassergehalts, Wassergehalt des Naßwerdens 100%.

Die Wassergehaltszahlen sind jedoch nicht ganz einwandfrei. Denn eine Nachprüfung unserer Vermutung, daß in den langen Zeiten auch merkliche Mengen an H_2SO_4, nicht bloß an Wasser, aus dem Dampfraum in den AS gelangen, der doch

durch Auswaschen nach der Normierung unfähig gewesen war, weitere Säure durch Waschen abzugeben, bestätigte sie. Der AS enthielt nach (Tab. 8) mehrwöchentlichem Aufenthalt über Schwefelsäure eine merkliche mit Wasser aus ihm ausziehbare Menge, nämlich so viel, daß auf 1 g AS ein Verbrauch von folgenden ccm Zahlen 0,1 n NaOH für das Waschwasserfiltrat nötig war:

	Aufgenommene Säure entsprechend		
über	H^+-Dusarit	H^+-B 200	H^+-C 200
42%-ige Säure	0,33	0,31	0,57
28%-ige „	0,50	0,37	0,57

Die Exsiccatormethode in dieser Form haben wir daher verlassen. Immerhin sind ihre Zahlen nicht unbrauchbar, wie die nächste Tab. 9 zeigt:

Tabelle 9

p = Druck mm Hg	% H_2O bezogen auf Trockensubstanz			
	I	II	II	III
17,5	50,4	(100)		
16,7			46,7	
14,5				37,5
13,8	36,2	(71,8)		
13,7			37,2	
12,9				43,1
12,2	32,6	(74,7)		
12,0	32,4	(64,3)		
10,0	27,6	(54,8)		
9,2			26,3	
7,9				23,6
6,5	22,5	(44,7)		
5,8	19,7	(39,1)		
5,5	20,1	(39,9)		
5,0	18,6	(36,9)		
3,4				15,6
2,4	14,5	(28,8)	13,0	
2,0	13,3	(26,4)		
1,0	8,8	(17,5)		
0			3,3	1,3 bzw. 8,5

Anmerkung: Eingeklammerte Zahlen vgl. Tab. 8.

Zunächst sind Entwässerungszahlen gegeben vom AS H^+ B 200. Und zwar I nach der Methode der portionsweisen

Dampfzuführung mit senkrechtem Manometer, II nach der Exsiccatormethode, III nach der Methode der portionsweisen Dampfzufuhr mit geneigtem Manometer.

Dies sind also Entwässerungszahlen gewesen. Eine Versuchsreihe mit abwechselnder Be- und Entwässerung (durch *B* und *E* angegeben) zeigt die Hysteresis, die van Bemmelen, Zsigmondy u. a. schon kannten (vgl. Tab. 10). Den Verlauf der Entwässerung zeigt Kurve 1. Die Bewässerung folgt Kurve 3 bis 35,9% Wasser. Die nun folgende Entwässerung verläuft nach Kurve 1. Von 10,9% H_2O wurde wieder bewässert, was eine neue Kurve 2 ergab, gegen die Bewässerungskurve 3 nach tieferen Drucken verschoben. Neue Entwässerung geht wieder nach Kurve 1. Während also diese Entwässerung nach Dampfdruck und Wassergehalt gleichen Verlauf nimmt, hängt der Verlauf der Bewässerung ab von jenem Wassergehalt des Sorbens, der bei der vorhergehenden Entwässerung erreicht worden war.

Tabelle 10

	p = Druck mm Hg	% H_2O			p mm Hg	% H_2O			p mm Hg	% H_2O	
Kurve 1	E_1 3,5	16,9	(33,5)	Kurve 1	E_2 15,7	35,1	(69,6)	Kurve 1	E_3 13,8	36,3	(72,0)
	3,1	16,0	(31,7)		12	32,3	(64,1)		12	33,6	(66,6)
	1,4	11,8	(23,4)		10	27,5	(54,6)		6	19,7	(39,1)
	0	8,3	(16,5)		6,5	22,5	(44,6)		5	18,6	(36,9)
	0	2,1	(4,2)		5,5	20,1	(39,8)		0,6	8,8	(17,5)
Kurve 3	B_1 1,3	6,4	(12,7)		2,2	14,6	(29,0)		0	2,8	
	2,7	9,6	(19,1)		2	13,3	(26,4)	Kurve 3	B_3 6,5	18,3	(36,3)
	5	14,3	(28,4)		1	10,9	(21,6)		10,8	24,7	(53,6)
	8	19,1	(37,9)	Kurve 2	B_2 5	16,9	(33,5)				
	11,1	23,9	(47,5)		7	20,2	(40,1)				
	13,3	26,6	(56,8)		9	23,1	(45,8)				
	16,3	35,9	(71,2)		12	28,1	(55,7)				
					14,2	32,0	(63,5)				
					16,2	40,8	(80,9)				
					17,5	50,4	(100)				

Es macht den Eindruck, als ob während der Entwässerung, wobei ja doch (starkes Nichtgleichgewicht) zu tiefer Wasserdampfdruck im Gefäß (also auch an der Kohleoberfläche), zu hoher im Innern der Kohle herrscht, mindestens anfangs die Oberfläche der Kohle schrumpfe mit starker Nachwirkung.

Viel wahrscheinlicher aber handelt es sich um ein Luftpolster in der Kohle, das der Bewässerung stark im Wege steht, der Entwässerung aber fast nicht. Es wird in den großen Wassermengen und der Ausgangskohle ein Luftgehalt nicht leicht zu vermeiden sein.

In Rücksicht auf diese Störung wurde der AS im Sorptionsgefäß fast vollkommen entwässert. Dann wurde die Bewässerungskurve und anschließend die Entwässerungskurve aufgenommen.

Dies lieferte für H^+-B 200 folgende Zahlen (vgl. Tab. 11).

Tabelle 11

p = Druck mm Hg		% H_2O		
B	0,0	1,3 (3,2)		
	1,6	8,9 (21,7)	0,1835	0,1426
	4,5	14,3 (34,8)	0,1821	0,1654
	8,9	20,4 (49,8)	0,1520	0,1678
	8,9	22,3 (54,4)	0,1495	0,1922
	14,3	30,2 (73,7)	0,1005	
	17,2	38,5 (93,9)	0,0123	
	17,5	41,0 (100)		
E	14,5	37,5 (91,5)	0,1200	0,1755
	12,9	34,1 (83,2)	0,1513	0,1922
	7,9	23,6 (57,6)	0,1968	0,2094
	3,4	15,6 (38,1)	0,2188	0,1956
	0,0	8,5		

Anmerkung: Eingeklammerte Zahlen vgl. Tab. 8.

Der Unterschied der Zahlen gegen die Exsiccatormethode und gegen die mit senkrechtem Manometer stützt die Annahme von Luftadsorption. In gleicher Weise wurden mit 2,368 g über P_2O_5 getrocknetem H^+-C 200 die folgenden Zahlen erhalten:

Tabelle 12

p = Druck mm Hg		% H_2O	p = Druck mm Hg		% H_2O
B	0,0	0	*E*	15,1	47,1 (79,8)
	3,4	11,2 (19,0)		12,7	37,9 (65,1)
	9,1	21,3 (36,1)		6,8	23,2 (39,3)
	12,8	28,6 (48,5)		4,1	18,1 (30,7)
	16,3	38,6 (65,4)		0	9,0
	17,5	59,0 (100)		0	1,8
				0	0,9

Dieselbe Anordnung ergab für 3,054 g H^+-Dusarit folgende Zahlen:

Tabelle 13

	p = Druck mm Hg	% H_2O			p = Druck mm Hg	% H_2O	
B	0,0	0		*E*	15,1	33,6	(79,1)
	0,2	4,2	(12,5)		12,2	29,5	(69,4)
	2,8	9,4	(28,0)		5,5	18,9	(44,4)
	5,7	14,0	(41,5)		1,5	9,8	(23,1)
	15,2	25,6	(76,0)		0,0	0,3	
	17,5	33,7	(100)		0,0	0,0	
	17,5	33,9					
	17,5	42,5					

Darstellung des Dampfdruckzusammenhangs. In großen Zügen sind die Ergebnisse bei allen drei AS dieselben, sowohl was den Betrag des Wassergehalts wie auch seinen Gang mit dem Dampfdruck und auch die Hysteresis betrifft. Deshalb genügt es, wenn wir die Zusammenhänge nur für H^+-B 200 geben. Nach Tab. 5 kommt man auf 39,8 ccm 1/10 n-NaOH, was rund 4 ccm 1/1 n-NaOH und mithin 2 Millimol = 0,196 g H_2SO_4 entspricht im P_2O_5 trockenen AS. Berechnung rein aus der Schwefelbestimmung führt noch zu 13% mehr, was wir aber nicht annehmen können ohne weitere Begründung.

Trägt man jetzt den Dampfdruck als Ordinate gegen die zwischen 0 und 100% des bis zum Naßwerden möglichen Wassergehalts liegenden Prozente des letzteren auf, so kommt natürlich die S-Kurve zustande, mit den gestreuten Hysteresiskurven (In den Tab. 8—13 geben die eingeklammerten Zahlen die Prozente des bis zum Naßwerden möglichen Wassergehaltes, Wassergehalt des Naßwerdens 100%). Die Lage der Punkte in der Abszissenrichtung hängt mit wachsendem Wassergehalt dann natürlich immer stärker von jenem auf 1 g bezogenen Wassergehalt ab, bei welchem man „Naßwerden", also 100% annimmt oder feststellte; er ist immerhin einige Prozente unscharf. Je höher man „x-naß" ansetzt, desto weiter nach links rückt der obere Kurventeil. Immerhin macht es meist nicht mehr als 3—5% aus, so daß es bei der Hysteresenstreuung nicht sehr stört. Die letztere verringert sich interessanterweise dann merklich, wenn man mit derselben Probe bewässernd und

entwässernd denselben Versuch wiederholt. Außerdem ist bei kleinen Wassergehalten die Reproduzierbarkeit der Entwässerung im allgemeinen besser, während hier die Bewässerung nachhinkt; bei großen Wassergehalten verhält es sich umgekehrt, die Bewässerung geht hier ohne viel Nachhinken, aber die Entwässerung scheint da nur „außen" gut zu gehen. Nehmen wir roh eine Belegung der Kohle mit einer verdünnten Schwefelsäure an, dann müßte bei Naßwerden diese Lösung hinreichend „unendlich verdünnt" sein, so daß der Dampfdruck reinen Wassers, also 17,5 mm, über ihr läge, den man auch mißt. Aber dazu reicht die aufgenommene Wassermenge nicht aus, denn auf 0,196 g H_2SO_4 werden im g doch nur etwa 0,5 g an H_2O aufgenommen, was also nur in die Gegend von 71,9% Wasser mit 13,6 mm Sättigungsdruck käme. Ein Teil der Säure liegt eben am Gerüst jeweils in der Tiefe der Schicht, die ja nicht homogen ist, sondern gleichsam barometrisch geschichtet. Man könnte auch sagen, die Säure liege „in der Tiefe" ohne Einfluß auf den Dampfdruck p, während die von ihr abhängige Außenschicht den letzteren allein bestimmt und also nur einen Teil der gesamten Säure in sich enthält, streng genommen auch nur einen Teil des Wassers, wenn auch dessen Hauptmenge. Rechnen wir fürs erste so, als ob der auf p einflußlose Säureanteil wasserfrei im Innern läge, der p bestimmende Anteil mit allem Wasser homogen außen, so ist dies eine zweite Näherung, die sich leicht rechnerisch beurteilen läßt. Man entnimmt dabei den Bruch Säureprozente/Wasserprozente den in Landolt-Börnstein-Roth-Scheel enthaltenen Tafeln.

Die Ausführung dieser Berechnung liefert die Säuregehalte der Tab. 11, der Größenordnung nach, möglich und einleuchtend. Aber wie die rohe Näherung erwarten ließ, sind sie nicht einmal genähert konstant, sondern fallen mit wachsendem Wassergehalt. Das ist, was man erwarten mußte. Denn der gemessene Wassergehalt wird zu einem vermutlich genähert konstanten absoluten Betrag von der in der Tiefe verankerten Säure beansprucht.

Man kann durch Subtraktion eines konstanten kleinen Anteils von den gemessenen Wasserprozenten (z. B. Tab. 11), im Bewässerungsversuch Subtraktion von 4,7%, einen konstanten Säuregehalt (vgl. Tab. 11, Werte s_2) von rund 0,11 g, also etwa $^3/_5$ des gesamten als p bestimmend in der Außenschicht berechnen. Diese zu subtrahierende Zahl kann natürlich

für ganz niedere Wassergehalte, wo es sich nur um dünnere Adsorptions- und nicht mehr um unsere „Schichten" handelt, nicht mehr konstant sein, sondern muß da auch sinken.

Man kann natürlich rein formal den Gang in s_1 auch durch Verwendung der $^2/_3$-Potenz (Tab. 11, Werte s_3) des obigen Bruchs statt seiner ersten Potenz, die einen rohen, aber verständlichen Sinn hat, so ziemlich beseitigen und damit eine praktisch zu Zahlenrechnungen brauchbare Konstante erhalten.

Trägt man jetzt in eine Kurvenfigur zu den p-x-Kurven der AS die p-x-Kurve der Schwefelsäuren aller Gehalte ein, so ergibt sich ein befriedigendes Bild (vgl. S. 192). Bei hohen Wassergehalten streuen viele AS-Zahlen nur unbedeutend um die Säurekurve, während bei tieferen die Abweichungen im Sinn zu hoher Drucke also einer dampfdruckbestimmenden Belegung des AS mit verdünnter Säure hervortreten.

Nur bei den tiefsten Wassergehalten ist also eine gasadsorptionsmäßige Belegung mit Wasser, bzw. Wasser + Säure ins Auge zu fassen, während man schon von etwa 10% ab genähert mit einer nahe gehaltskonstanten Tiefenbelegung und einer gehaltsvariablen mobilen Oberschicht, letztere mit weniger als der Hälfte der Gesamtsäure, rechnen kann; man bleibt damit ganz gut im Anschluß an die Wasserdampfdruckkurve der Schwefelsäure gestuften Wassergehalts. Dies legt nahe, entsprechende Versuche mit anderen Säuren zu machen, die weder das Gerüst zerstören, noch durch Verdampfbarkeit zu große Reproduktionsschwierigkeiten bereiten; weiterhin auch die Dampfdrucke über solchen AS, die etwa mit Na_2SO_4 auf Na^+ normiert sind, mit der Dampfdruckkurve von Na_2SO_4-Lösungen zu verknüpfen usw.

e) Die Benetzungswärme der AS. Zu ihrer Messung benutzten wir ein Flüssigkeitscalorimeter nach Favre und Silbermann in der Abänderung, die H. Schottky[1]) für spezifische Wärmen angewendet hat.

Die bei der Benetzung freiwerdende Wärme wird an eine Calorimeterflüssigkeit geringer spezifischer Wärme und hoher Wärmeausdehnung übertragen und wie beim Bunsenschen Eiscalorimeter an der Größe der letzteren messend verfolgt.

[1]) Physik. Z. **10**, 624 (1909).

Dazu dient eine empirisch geeichte Meßcapillare, die also im Sinne von Favre und Silbermann als Differentialthermometer wirkt.

Das Calorimeter ist so zu beschreiben: Den inneren Reaktionsraum (1) von 15 mm Durchmesser und 80 mm Tiefe umgibt eine Toluolschicht [rund 50 ccm] (2). Das ganze umschließt ein Vakuummantel (3). Ihn durchsetzt ein spiralgewundenes Glasrohr (4), das die Toluolschicht mit der Einstellvorrichtung (5) und der Meßcapillare (6) verbindet. Die Einstellvorrichtung bildet als Erweiterung der 1 mm-Capillare, die vom Toluolbehälter kommt, eine 10 mm weite Kugel mit Capillarhahn, an den sich ein Gummischlauch mit Niveaugefäß anschließt. Letzteres ist über den Capillarhahn bis zur Hälfte der Kugel mit konz. Kupfersulfatlösung gefüllt, die ein Durchkriechen des Toluols durch die gefetteten Hähne verhüten soll. Von der senkrecht aufsteigenden Capillare zweigt schräg aufsteigend die Meßcapillare (6) von 0,2 bzw. 0,1 mm Durchmesser ab, die einen Millimetermaßstab trägt. Reaktionsraum ist ein sehr dünnwandiges Reagenzglas, ganz eng anliegend in den inneren Calorimeterraum eingeführt. Es nimmt die Proben auf, die benetzt werden sollen. Die Benetzungsflüssigkeit wird in ein zweites dünnwandiges Glas einpipettiert, das wieder in jenes genau eingepaßt ist; es ist aber im Gegensatz zu jenem unten durch einen eingeschliffenen Stopfen dicht verschlossen. Er setzt sich nach oben in einem dünnen Glasstab fort, womit man nach unten öffnet, während unten ein gebogener Platindraht eingeschmolzen als Rührer dient. Die Gläser müssen möglichst eng ineinander passen, um den an sich trägen Wärmeübergang wenigstens so gut wie möglich zu machen; außerdem ist dann der auf bestimmten Wassergehalt gebrachte, im allgemeinen sehr hygroskopische AS, den man ins erste Glas einschüttet, nach Einsetzen des zweiten, des Stöpselglases, sofort gut von der Luft abgeschlossen; um dieses noch weiter zu sichern, sind die beiden Gläser durch einen leicht eingefetteten Schliff (*a*) ineinander fest verschlossen. Das ganze Calorimeter steht, in ein Glasgefäß eingepackt, in einem Thermostaten von $20 \pm 0{,}1^{0}$ C.

Die Eichung des Calorimeters bzw. der einzelnen Meßcapillaren geschah empirisch mit der Neutralisationswärme.

Ins Reaktionsgefäß kommt 1 ccm 1/1n- bzw. 1/10n-NaOH; das Stöpselgefäß nimmt 1 ccm 2/1n- bzw. 2/10n-HCl auf. Nach Erreichung gleichmäßigen Temperaturgangs am Calorimeter folgt die Vorperiode, von Minute zu Minute abgelesen. Dann löst man den Schliff vom Stöpselgefäß, rührt jede Minute wenig und nimmt so Haupt- und Nachperiode auf. Dann wird die Benetzungswärme graphisch für den Zeitpunkt ermittelt, wo die mittlere Temperatur der Hauptperiode erreicht war.

Zur Beurteilung der Genauigkeit und Apparatekonstanten durchgeführte Eichversuche ergaben folgende Zahlen:

Versuchs-Nr.	Temp. °C	Neutral. Wärme	Skalenteile	cal/cm
6	22	13,55	12,85	3,08
7	22	13,55	13,90	2,85
8	22	13,55	13,80	2,90
9	19	13,70	14,15	2,87
10	19	13,70	13,80	2,94

Gesamtmittelwert 2,93 cal/cm für die 0,2 mm-Capillare.

Neutralisationsmessung für die 0,1 mm-Capillare lieferte folgende Zahlen:

Versuchs-Nr.	Temp. °C	Neutral. Wärme	Skalenteile	cal/cm
1	20	13,65	5,10	0,267
2			4,85	0,281
3			5,00	0,273
4			4,80	0,284
5			5,00	0,273

Gesamtmittelwert 0,28 cal/cm.

Neutralisiert wurde bei diesen Eichversuchen 1 ccm 0,1 n-NaOH mit 1 ccm 1 n-HCl, bei den vorhergehenden 1 ccm 2,960 n-HCl mit 1 ccm 4 n-NaOH.

In Anbetracht der Definiertheitsgrenzen unseres Materials sind diese Eichungen genügend genau, und die zu erwartende Meßleistung ebenfalls.

Die Messung der Benetzungswärmen der AS: Hierbei wurde jeweils 1 g lufttrockner („Null"-)AS im Wägegläschen über P_2O_5 bzw. H_2SO_4 im Vakuumexsiccator voll entwässert oder über H_2SO_4-H_2O-Mischungen von verschiedenen Wasserdampfdrucken auf einen durch Auswägen bestimmbaren Wassergehalt gebracht. Aus dem Wägegläschen wurden die Proben schnell

ins Reaktionsgefäß geschüttet, sofort mit dem Stöpselgefäß dicht verschlossen, das mit 2 ccm dest. Wasser beschickt war, und ins Calorimeter eingeführt. Im weiteren wurde genau so wie bei der Eichung verfahren.

An P_2O_5-trockenem Material sind jeweils zur Benetzungswärmebestimmung die Mengen verwendet worden: 0,7673 g H^+-Dusarit; 0,6850 g H^+B- 200 und 0,6720 g H^+-C 200. Die Werte der folgenden Tafeln sind auf 1 g „P_2O_5-trockenen" AS umgerechnet und dem Prozentgehalt der Wasserzunahme zugeordnet (Tab. 14).

Tabelle 14

Benetzungswärmen von H^+-Dusarit

% H_2O	BW in cal/g	Differenz
0,0	31,0	—
3,5	21,3	9,7—10,1
6,7	17,0	14,0—14,4
26,9	2,2	28,8—29,2
27,4	2,3	28,7—29,1
38,7	1,3	29,7—30,1
43,3	0,5	30,5—30,9
0,0	31,4	—
6,4	17,6	13,4—13,8
Benetzungswärmen von H^+-B 200		
0,0	34,5	—
1,02	30,8	3,7
2,4	26,9	7,6
8	18,3	16,2
11,7	13,1	21,4
13,5	10,9	23,6
16,5	7,2	27,3
26,3	2,51	32,0
37,2	1,10	33,4
46,7	1,30	33,3
Benetzungswärmen von H^+-C 200		
0,0	37,0	—
1,0	34,5	2,5
4,3	21,4	15,6
7,9	16,8	20,2
15,2	10,3	26,7
28,7	2,3	34,7
42,2	1,3	35,7
54,6	1,3	35,7

Dazu ist noch die Differenz zwischen der jeweiligen und der Trockenbenetzungswärme angegeben.

Dies sind die Ergebnisse der Benetzungswärmemessungen an den H^+-Ionen-AS, bei H^+-Normierung. Es wird jetzt von Interesse sein, dieselben Messungen mit einer anderen Normierung, etwa mit Na^+ oder Mg^{++} durchzuführen.

Verknüpfung der Benetzungswärmen mit den Verdünnungswärmen von Schwefelsäure.

Wie man (vgl. oben) die p-x-Isotherme der „Schwefelsäure-AS" mit der Dampfdruckkurve der betreffenden Säure–Wassergemische nahe verwandt findet, kommt daher auch die Größenordnung der von uns gemessenen Benetzungswärmen mit der Verdünnungswärme des betreffenden Säuregehaltes gut überein.

In 1 g H^+-B 200 z. B. waren 2 Millimol Säure enthalten. Kämen diese zur unendlichen Verdünnung voll in Betracht, so fände man zufolge der Tabellen über die Verdünnungswärmen[1]), wo ein Mol bei unendlicher Verdünnung rund 18,5Cal liefert $18{,}5 \cdot 2 = 37{,}0$ Cal. Gefunden mit trockenem AS H^+-B200 34,5 cal. Man kann nun aus den Landolt-Börnstein-Tabellen mit graphischer Interpolation nach dem ersten Hauptsatz berechnen, welche Verdünnungswärmen zustande kämen, wenn man als Ausgangssäure die im AS enthaltene Mischung von 2 Millimol Säure und die Prozente an Wasser allein als Mischung hätte und diese unendlich verdünnte. Man findet dann eine Reihe fallender Zahlen für diese Verdünnungswärmen (vgl. Tab. 15, Werte V_1). Sie fallen langsamer als die gemessenen. Das nimmt nicht Wunder, denn nach gewohnten Vorstellungen, die auch durch unsere Erfahrungen bei den Dampfdruckisothermen erhärtet wurden, wird nicht der ganze Betrag an Säure gleichmäßiger Verdünnung verfallen, sondern die Tiefensäure bleibt mehr und mehr unberührt. Man kann also wieder in erster Näherung den unberührten Anteil konstant annehmen und aus der ersten Zahl, der unendlichenVerdünnung der „Trocken"-Substanz, den Bruchteil an Säure, der auf die Benetzungswärme wirkt, zu 1,865 Millimol berechnen (vgl. Tab. 15, Werte V_2). Nimmt man dies im weiteren konstant an, so kommt man befriedigend auf die gemessenen Benetzungswärmen bis über

[1]) Landolt-Börnstein-Roth-Scheel, 5. Aufl., S. 1659, 1. E.-B. 847.

16% absoluten Wassergehalt. Dann bleiben die gemessenen Zahlen hinter den berechneten zurück; d. h. es liegt etwa umgekehrt wie bei den Dampfdruckrechnungen, wo alles erst von 10% ab sich der einfachen Rechnung fügte. Dort wurde jedoch nur bis zur Befeuchtung, hier aber immer bis zur Überschwemmung Wasser geboten, dennoch aber im Mittel auf die ganze Säuremenge gesehen, keine unendliche Verdünnung wie die der dampfdruckbestimmenden Außenschicht, erzielt, sondern eine endliche. Daß die Benetzungswärmen (Tab. 15, unter V_2) für kleine Vorwässerung etwa richtig herauskommen, für solche über 16% aber im Verhältnis zur Rechnung zu klein bleiben, kann eine Zeiterscheinung sein. Denn hier wird Diffusion des Wassers in die Tiefe nicht wie bei kleiner Vorwässerung durch Temperaturänderungen gefördert und durch das große Konzentrationsgefälle; sondern sie wird sehr träge verlaufen, so daß wir den gemessenen Zahlen über 16% Vorwässerung, die ohnehin klein sind, noch kein erhebliches Gewicht beilegen können.

Tabelle 15

Benetzungswärmen von H^+-B 200 (gem. und ber.)

% H_2O	Millimol H_2O pro 1 g AS	BW cal gem.	ber. Verdünnungswärmen	
			V_1	V_2
0	0,0	34,5	37	34,5
1,02	0,29	30,8	32,4	30,4
2,4	0,67	26,9	27,8	25,2
8,0	2,23	18,3	16,8	17,8
11,7	3,25	13,1	14,4	11,9
13,5	3,75	10,9	12,2	10,9
16,5	4,66	7,2	10,6	9,1
26,3	7,3	2,5	7,2	6,5
37,2	10,3	1,1	6,2	5,5
46,7	13,0	1,3	5,6	5,0

Aus dem Schrifttum folgt eine gewisse Unsicherheit der Verdünnungswärme von H_2SO_4 bei hohen Verdünnungen, und die Zahlen liegen da für 1599 : 1 zwischen 17,86 und 19,0 Cal. Wir haben die Rechnung für 18,5 Cal durchgeführt und, wie die Tabelle zeigt, bis fast zur Hälfte der möglichen Wasserbelegung gut übereinstimmend gefunden.

IV. Zusammenfassung der Ergebnisse

1. Messungen an Säure-AS auf Kohlebasis betrafen: Reproduzierbarkeit der Normierung; AS-Leistungen mit Lösungen verschiedener Kationen (Na^+, K^+, Mg^{++}, Ca^{++}, Ba^{++}); die Dampfdrucke über normierten AS und ihren Zusammenhang mit den Wassergehalten; die Benetzungswärmen im selben Zusammenhang.

2. Die H^+-AS-Gleichgewichte wurden rasch erreicht. Sie lagen bei etwa gleichem p_H ähnlich, wobei aber die H^+-Verdrängungsstärke in der Reihe Na^+, K^+, Mg^{++}, Ca^{++}, Ba^{++} steigt und bei erschöpfender Neutralsalzbehandlung sichtlich einen ziemlich scharfen, für das Neutral-p_H kennzeichnenden Wert der Sättigungskapazität anstrebt. Mit gleich konzentrierten Lösungen von Na- oder Ba-Acetat kommt man bereits auf das über $1^1/_2$-fache dieser H^+-Verdrängung. Diesen Wert erreicht man bereits mit nur 50 ccm 1/10 n-NaOH, so daß der maximale Wert noch näher an dem noch höheren, aus der reinen Schwefelbestimmung errechneten, liegen muß.

3. Die AS-Dampfdrucke ließen sich mit den Dampfdrucken der Schwefelsäure-Wassergemische, womit die AS beladen erscheinen, in einen sinngemäßen Zusammenhang bringen. Der AS kann danach als mit H_2SO_4 vorbenetzt betrachtet werden, die äußere Schicht dieser benetzenden Bedeckung bestimmt den H_2O-Dampfdruck.

4. Denselben Zusammenhang wiesen auch die Benetzungswärmen auf. Sie lassen sich hier leidlich quantitativ als einfache Verdünnungswärmen vor allem der Oberflächenschwefelsäure darstellen, wobei die Tiefenschichten weniger stark verdünnt werden.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Münster i. W.

Über die Brauchbarkeit des Gleichförmigkeitsprinzips von H. Kamerlingh-Onnes für die Voraussagung von Reibungsgrößen[1])

Von **Max Trautz**

(Eingegangen am 9. Dezember 1942)

Über die Wichtigkeit von Reibungsmessungen oder von Voraussagen über die Größe von Reibungskoeffizienten braucht man heute und hier nicht mehr zu sprechen. Es sind Voraussagen möglich geworden für Flüssigkeitsreibungen, wenn man die Reibung der angrenzenden Gasphase kennt[2]). Deshalb ist das Gleichförmigkeitsprinzip von H. Kamerling-Onnes erneut auch für das Gebiet dieser Zeitschrift wieder von Bedeutung. Denn man kann mit seiner Hilfe sehr einfach und zum Teil mit guter Näherung die Reibung von Gasen voraussagen.

1931 habe ich versucht[3]) an Hand fremder und eigener Messungszahlen ein Urteil zu ermöglichen über die Leistung des Gleichförmigkeitsprinzips. Die aus ihm folgende Forderung, daß

$$\eta_k \cdot \sqrt[6]{\frac{T_k}{M^3 p_k^4}} = \text{konstant für alle Stoffe} \qquad (1)$$

sei, findet sich da (a. a. O. S. 211, Tab. 5, Kolumne W) mäßig befriedigend erfüllt. In der Formel bedeutet η_k die Reibung idealen Gases bei T_k, M das Molgewicht, T_k und p_k kritische Temperatur und Druck.

Daß NH_3, H_2O, HCN und CH_3COOH als assoziierend herausfallen, nimmt nicht wunder. Auch ist He und H_2 wegen der tiefen Temperatur abnorm. Merkwürdig aber sind die hohen

---

[1]) Herrn Prof. Dr. H. von Euler zum 70. Geburtstag gewidmet.

[2]) M. Trautz, Koll.-Z. **100**, 405 ff. (1942).

[3]) M. Trautz, Ann. d. Phys. [5] **11**, 190 ff. (1931).

Werte für HBr und HCl, desgleichen der tiefe für C_2H_2, auch für Propylen.

1939 hat Herr Sophus Weber[1]) in einer sehr interessanten Arbeit sich ebenfalls des Gleichförmigkeitsprinzips bedient und für eine Reihe von Gasen den von H. Kamerlingh-Onnes und ihm bereits 1913[2]) verwendeten reduzierten Molekeldurchmesser bestimmt, den er dann in ein Diagramm gegen $\log T/T_k$ eintrug (seine Abb. 1, S. 567).

Verbindet man die Beziehung (1) mit S. Chapmans Ausdruck für die innere Reibung

$$\eta = \frac{,499 \cdot m \cdot \bar{c}}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot \sigma^2}, \tag{2}$$

worin ,499 ein Zahlenfaktor, m die Molekelmasse, $\bar{c}$ eine mittlere Molekelgeschwindigkeit und σ der aus der freien Weglänge stammende Molekeldurchmesser ist, so kann man

$$\frac{,499 \cdot 2\sqrt{R}}{\sqrt{\pi^3} \cdot N} = c^2 = 2{,}7 \cdot 10^{-21} \tag{3}$$

abkürzen, worin R die Gaskonstante und N die Loschmidtzahl darstellt, und bekommt so Herrn S. Webers Gl. (3) und (4):

$$\left\{ \begin{array}{l} \log\left(\frac{\sigma}{c}\right) = -\frac{1}{2}\log\left(\frac{\eta}{\sqrt{MT}}\right) \\ \text{und} \quad \underline{\log\left(\frac{\sigma}{c}\right)_{\text{red.}} = -\frac{1}{2}\log\left[\frac{\eta}{\sqrt{MT}}\left(\frac{T_k}{p_k}\right)^{2/3}\right]}. \end{array} \right. \tag{4}$$

In der unterstrichenen Gl. (4) ist also der Logarithmus des reduzierten Molekeldurchmessers gegeben.

Diesen Logarithmus hat Herr S. Weber gegen $\log T/T_k$ aufgetragen und erhielt so eine bis gegen $T = T_k$ langsam, und etwa linear steigende Kurve; sie krümmt im kritischen Gebiet steiler nach oben, wo sie dann wieder genähert linear weiter steigt. Auf ihr liegen Ne, Ar, Kr, X, N_2, CO, O_2 mit guter Einheitlichkeit. Die H_2- und die He-Daten vollends bilden je eine tiefer liegende ähnliche Kurve, deren Hauptkrümmung nach tieferen T, also nach rechts verschoben ist. Hg aber, für dessen kritische Konstante Herr S. Weber keine

[1]) S. Weber, Physica VI, 551–571 (1939), besonders 565–67.

[2]) S. Weber, u. H. Kamerlingh-Onnes, Commun. no. 134 c; Proc. kon. Amst. 15, 1399 (1913).

gemessenen Werte zur Verfügung hatte, fällt ebenfalls unter die allgemeine Kurve, wenn auch ihr leidlich entsprechend; und Herr Weber denkt an die Möglichkeit, daß die kritischen Größen hier an der Abweichung schuld wären.

In der Tat ist das offenbar so. Ich habe mit den von Francis Birch[1]) im Einklang mit den Messungen von Georg Meyer und Frl. Bender angegebenen kritischen Daten.

(5) $$T_k = 1733 \pm 20^0\ \mathrm{K};\quad p_k = 1640 \pm 50\ \mathrm{at}$$

die $\log\left(\frac{\sigma}{c}\right)_{\mathrm{red.}}$ aus den bekannten Messungen der[2]) Herren Braune, Basch und Wenzel neuberechnet und die Ergebnisse in Herrn S. Webers Abbildung eingetragen. Danach liegt jetzt die Hg-Kurve nicht mehr erheblich unter, sondern nur noch wenig über der allgemeinen Kurve, diese allerdings etwas steiler nach tiefen T fortsetzend als das in Herrn S. Webers Abbildung extrapoliert gewesen war. Meine Zahlen sind weiter unten tabelliert.

Man kann dann weiter den Hg-Dampfdruck beiziehen und die Reibungsfrequenz ausrechnen[3]). Sie gibt, wie schon nachgewiesen, gegen $1/T$ eine ausgezeichnete Gerade.

Diese wieder erlaubt, wenn man ihre Geltung bis zur kritischen Temperatur annehmen dürfte, den $\log \nu_{\eta\, p}$ zu 11,36 zu berechnen, so daß mithin das daraus folgende $\eta_k = 0{,}0072$, das doppelte bis vierfache von $\eta_{k_{\mathrm{ideal}}}$ jedenfalls eine obere Schranke für den Wert der kritischen Reibung von Hg liefert.

Wir wollen aber jetzt einen anderen Gedanken verfolgen:

Die Molekelgeschwindigkeit $\bar{c}$ nämlich ist bekanntlich, um zunächst an Herrn S. Webers Formulierungen anzuschließen:

(6) $$\bar{c} = \sqrt{\frac{8}{\pi}} \cdot \frac{1}{\sqrt{{}_1\varrho}} = \sqrt{\frac{8RT}{M\pi}},$$

worin man die Dichte ${}_1\varrho$ für 0° C und 1 μbar zu $44{,}07 \cdot 10^{-12}\, M$ berechnet. Obwohl nun die Abkürzungskonstante c^2 [vgl Gl. (3)] nicht dimensionslos ist, so führen doch die üblichen Beziehungen von T zur kinetischen Energie und von σ zur Weglänge (welch letztere man auch verwickelter hätte ansetzen können und eventuell müssen) dazu, daß der red. Molekeldurchmesser $\left(\frac{\sigma}{c}\right)_{\mathrm{red.}}$

[1]) Fr. Birch, Phys. Rev. **41** (1932).
[2]) Braune, Basch u. Wenzel Z. phys. Chem. **137**, 447 (1928).
[3]) M. Trautz, Ber. d. dtsch. chem. Ges. (1942). Im Druck.

in Gl. (4) wirklich dessen Betrag und Temperaturgang für verschiedene Stoffe leidlich übereinstimmend ergibt.

Um dem nachzugehen, habe ich noch für C_2H_4 und für CO_2 dieselbe Größe aus unseren und fremden Messungen[1]) zahlenmäßig berechnet. Auch sie liegen ganz befriedigend auf der allgemeinen Kurve in Herrn S. Webers Abbildung.

Soweit scheint also die Leistung des Kamerling-Onnesschen Gleichförmigkeitsprinzips durchaus befriedigend zu sein, und alles außer H_2 und He soweit in Ordnung. In der Tat kann man wohl von einem mechanischen Übereinstimmungsprinzip ungefähr das so Geleistete verlangen und muß also insoweit zufrieden sein.

Aber wenn man vor der Aufgabe steht, an genauer Voraussagung von Zahlenwerten wenn möglich das zu leisten, was eine heutige Messung selber leisten würde, dann dürfen die Unstimmigkeiten der Vorausberechnung nicht durch die letztere so stark zugedeckt werden, wie das durch Gl. (4) geschieht.

Das ist so gemeint: In Gl. (4) ist der Logarithmus einer Größe genommen, die man maß. Das verringert ihren Stufungsbereich zahlenmäßig bereits gewaltig. Ferner ist die Größe selbst nicht einmal $\eta/\sqrt{T}$, worin bereits eine starke Verkleinerung des T-Einflusses bewirkt ist, sondern die Wurzel daraus. Was die Variationen der Größe abermals halbiert.

Diesem rechnerischen Einwand gegen die Zweckmäßigkeit der Funktion Gl. (4) gesellt sich eine Dimensionsbetrachtung: Die Dimension des Klammerinhalts, wenn man vor ihr nur den Logarithmus stehen läßt, dagegen $-\frac{1}{2}$ in den Logarithmanden zieht, ist die 12. Wurzel aus Energie: Temperatur. Man kann also deren 12. Potenz als eine spezifische Wärme (oder als eine Entropie) auffassen, wenn man die entsprechenden Prozesse sich ausdenkt. Da der Zahlwert zu der Größenordnung 10^{50} cal/grad führt, so denkt man natürlich eher an die spezifische Wärme, die ja beim kritischen Punkt unendlich wird. Wir kümmern uns einstweilen nicht um die Bedeutung der 12. Potenz, sondern nur um ihre Dimension, nennen die

[1]) Sutherland und Maaß, Canad. Journ. Res. **6**, 428 (1932); M. Trautz u. F. Kurz, Ann. d. Phys. [5] **9**, 981 ff. (1931) Kohlendioxyd; F. W. Stauf, Diss. Heidelberg (1927). Äthylen.

Größe C_η (gewissermaßen spez. Reibungswärme) und suchen ihre Zahlwerte und deren Gang mit Temperatur und Stoffart auf.

Denn es ist klar, daß diese Größe mit Änderung von Temperatur und Stoffart sehr viel stärker variieren muß, als die nicht potenzierte. Und es könnte sein, daß sie selbst oder ihr Logarithmus gegen eine Funktion der reduzierten Temperatur aufgetragen, einfachere Bilder und Funktionen lieferte als die 12. Wurzel, die dimensional kein Durchmesser mehr war.

In der Tat sieht man so viel deutlicher, was das Gleichförmigkeitsprinzip noch, und was es nicht mehr leistet. Systematische Abweichungen treten klar und funktional formulierbar hervor.

Das zeigen die folgenden Tabellen. Man kann nach ihnen die Kurven von $\log C_\eta$ gegen $\log T/T_k$ oder besser noch gegen $\log\log T/\log\log T_k$ zeichnen und bekommt dann bereits zum Abszissenwert 1 einigermaßen drehspiegelsymmetrische Kurven, die bei diesem Abszissenwert sehr nahe durch einen und denselben Punkt gehen; immerhin aber selbst bei CO_2 und C_2H_4 nachweislich nicht genau durch denselben.

Es gibt eben das Gleichförmigkeitsprinzip eine erste Näherung, höchst allgemein — das ist schon sehr viel wert und ein Beweis für die Genialität der Gedanken von van der Waals und von Kamerlingh-Onnes —; aber wie man vorgehen muß, um eine zweite Näherung ebenso großer Allgemeinheit zu gewinnen, ist eine offene Frage. Immerhin wird man vermuten dürfen, daß nicht eine Spezialisierung eines Modells weiterhelfen wird, sondern vermutlich Gedankengänge ähnlich allgemeiner Natur, wie sie Kamerlingh-Onnes an van der Waals Grundlegung angeschlossen hat.

Zum Schluß dieser Ausführungen folgen die Zahlentabellen:

Tabelle 1

Quecksilberdampf

T	$\eta \cdot 10^7$	Q_{at}	$\log C_\eta$	T	$\eta \cdot 10^7$	Q_{at}	$\log C_\eta$
491	4709	2,904	51,248	722,5	7029	2,859	50,708
492,5	4672	2,906	,273	769	7610	2,848	,582
496,5	4689	2,906	,274	838	8343	2,838	,454
554	5310	2,891	,093	861	8632	2,833	,402
573	5501	2,887	,046	880	8766	2,832	,389
603	5831	2,880	50,959	883	8802	2,832	,383
694	6856	2,860	,720				

Die Q sind hier, um mit denen von Herrn S. Weber vergleichbar zu sein, so berechnet, daß p_k in at, aber η in cgs-Einheiten (Poisen) gemessen sind wie dort; desgl. in folgender:

Tabelle 2

Äthylen				Kohlendioxyd			
T	$\eta \cdot 10^7$	Q_{at}	$\log C_\eta$	T	$\eta \cdot 10^7$	Q_{at}	$\log C_\eta$
195	718	2,758	49,494	175,4	896	2,788	49,860
233	818	2,749	,386	195	972	2,782	,786
272	943	2,735	,217	213,2	1061	2,773	,674
293	1012	2,727	,130	233	1155	2,764	,569
300	1033	2,725	,107	253,8	1260	2,754	,453
323	1107	2,718	,023	274,5	1361	2,746	,354
328	1122	2,717	,010	295	1471	2,737	,246
373	1264	2,705	48,865	300	1493	2,736	,229
400	1348	2,699	,789	350	1725	2,721	,053
423	1400	2,697	,763	400	1944	2,709	48,916
473	1547	2,687	,648	450	2160	2,700	,808
500	1622	2,683	,597	500	2354	2,692	,707
523	1681	2,680	,563	550	2556	2,685	,618
550	1753	2,676	,519	1060	4068	2,655	,263
580	1808	2,675	,508				
1165	2917	2,647	,170				
1270	3060	2,646	,157				

$\log C_\eta$ kr. = 49,16—49,17 für Äthylen
= 49,21—49,22 f. Kohlendioxyd

Mitteilung aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Lettlands in Riga. Vorstand Prof. Dr. M. Straumanis

Umwandlung einiger Sphäroproteine in Linearproteine bei Desaminierung, III

Von **B. Jirgensons**

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 7. Dezember 1942)

In den früheren Arbeiten des Verfassers über Desaminoproteine wurde folgendes gefunden. Im Jahre 1941, in einer gemeinsam mit M. Strautmanis veröffentlichten Arbeit[1]) wurde gezeigt, daß die Lösungen des Desaminocaseins sehr viscos sind. Dabei wurde die Schlußfolgerung gezogen, daß bei der Desaminierung die relativ kompakten korpuskularen Moleküle des Caseins in linearmakromolekulare Teilchen umgewandelt werden. Unlängst wurde das Thema nun wieder in Angriff genommen, wobei in der letzten Zeit zwei Mitteilungen über diese Fragen geschrieben worden sind. In der ersten wurde gezeigt, daß nicht nur Casein, sondern auch Ovalbumin und Edestin bei der Desaminierung in Linearproteine verwandelt werden[2]). Es wurde die Schlußfolgerung gezogen, daß die freien Aminogruppen der Lysinradikale, die bei der Desaminierung durch Hydroxyle ersetzt worden sind, bei der Biegung und Zusammenlagerung der Peptidketten entscheidende Bedeutung haben. In der zweiten Mitteilung[3]) wurde gezeigt, daß auch das Sphäroprotein Hämoglobin bei Desaminierung in Linearprotein verwandelt wird. Die Abhängigkeit der Viscosität von

[1]) B. Jirgensons u. Milda Strautmanis, Kolloidny Schurnal (russ.) **7**, 129 (1941); vgl. auch B. Jirgensons, J. prakt. Chem. [2] **160**, 120 (1942); Kolloid-Z. **99**, 89 (1942).

[2]) B. Jirgensons, J. prakt. Chem. [2] **161**, 181 (1943).

[3]) B. Jirgensons, J. prakt. Chem. (im Druck).

der Konzentration (c) wurde näher untersucht. In neutraler Lösung oder bei geringem Laugeüberschuß wurden im Gebiet von $c = 1$—5 g/Liter zwei Haupttypen der $\eta_{sp} = f(c)$-Kurven festgestellt: 1. mit einem konkaven und 2. mit einem konvexen Verlauf gegen die Ordinate. Weiter wurde beobachtet, daß in fast neutralen Lösungen im Gebiet kleiner c von etwa 0,5—1,5 g/Liter, die Viscosität mit der Zeit nur wenig fällt, oder in manchen Fällen sogar ansteigt.

In der vorliegenden Arbeit wird über weitere Versuche, die mit Desaminocasein, Desaminoalbumin, sowie Desaminoedestin und Desaminohämoglobin ausgeführt worden sind, mitgeteilt. Da bei sehr geringem Laugeüberschuß die Viscosität so hoch ist, daß auch selbst bei 0,1—0,5%-igen Lösungen oft Strukturbildung festgestellt wurde, und die Gesetzmäßigkeiten unübersichtlich sind, wurde weiter mit einem Überschuß von NaOH gearbeitet. Das Hauptziel war nähere Präzisierung der Abhängigkeit $\eta_{sp} = f(c)$, besonders im Gebiete kleiner c. Es wurde gefunden, daß in dieser Hinsicht die Desaminoproteine den Polyacrylsäuren sehr ähnlich sind[4]). Bei einem Überschuß von NaOH und bei $c = 0{,}1$—10 g/Liter erniedrigen sich die Viscositätszahlen $\left(Z_\eta = \frac{\eta_{sp}}{c}\right)$ mit der Konzentration. Es ist auch interessant, daß verdünnte Lösungen der gesamten untersuchten Desaminoproteine, bzw. deren Natriumsalze fast die gleiche Viscositätszahlen haben.

Ferner wurde die Abhängigkeit der Viscosität von dem Alter der Lösungen verschiedener Konzentration weiter untersucht. Es wurde festgestellt, daß in basischen Lösungen, wenn c klein ist, die Viscosität mit der Zeit sich nur wenig erniedrigt. Es wurde die Schlußfolgerung gezogen, daß ein Abbau, bzw. Spaltung der Ketten nur sehr langsam stattfindet. Das bestätigten auch die Versuche der Fällungstitration. Außer dem Abbau können in den Lösungen verschiedene kolloidchemische Vorgänge (Strukturierungen, Koagulation usw.) stattfinden, die als Folge die Änderung der Viscosität haben können.

---

[4]) H. Staudinger u. E. Trommsdorff, Liebigs Ann. Chem. **502**, 201 (1933); H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk und Cellulose, Verlag Springer 1932, S. 333; W. Kern, Z. physik. Chem. (A) **181**, 249, 283 (1937).

Versuchsteil. Ergebnisse

In den Versuchen wurden zwei Desaminocaseine, ein Desaminoalbumin, Desaminoedestin und Desaminohämoglobin verwendet.

Herstellung des Desaminocaseins „207“: 5,0 g Casein (nach Hammarsten) wurden in 200 ccm 3 n-Essigsäure gelöst und nach vollständiger Auflösung mit 5 g Natriumnitrit bei + 15° C desaminiert. Das Nitrit wurde in 30 ccm Wasser gelöst und tropfenweise zugesetzt. Von jedem Tropfen der Nitritlösung entstanden Flocken und Gase (N_2). Das Gemisch wurde ständig gerührt, und darauf geachtet, daß die im Schaum aufgehobenen Teilchen wieder in die Flüssigkeit gelangten. Nach etwa 90 Minuten hört die Gasentwicklung auf, woraus man schließen kann, daß die Desaminierung beendet ist. Nun wurde das Gemisch noch 30 Minuten bei + 15° C stehen gelassen, dann abgenutscht, anfangs mit kaltem, dann mit warmem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion des Waschwassers gewaschen. Weiter wurde der gelbe Niederschlag auf der Nutsche noch mit Alkohol und Äther behandelt, und in Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute 4,2 g.

Die zweite Probe des Desaminocasein („D.-L.“) wurde nach Dunn-Lewis[5]) hergestellt. Die Herstellung ist in den Hauptzügen gleich den oben beschriebenen, nur wurde das Gemisch noch 20 Minuten bei 50° erwärmt. Dies Desaminocasein war gelbbraun gefärbt. (Es wurde Ende 1940 von Assistentin Frau M. Strautmanis hergestellt.) Die Viscosität der Lösungen beider Desaminocaseine in 0,05 n-NaOH war aber fast gleich.

Das Desaminoalbumin wurde aus einer dialysierten, mit Essigsäure versetzten Ovalbuminlösung durch Behandlung mit Natriumnitrit hergestellt. 150 ccm 2%-iges dialysiertes Ovalbumin wurde mit 50 ccm 3,3 n-Essigsäure vermischt und dazu eine Lösung von 5 g $NaNO_2$ im 20 ccm Wasser langsam, unter ständigem Rühren zugegossen. Nach einiger Zeit beginnt Gasentwicklung, wobei das Gemisch von dem neugebildeten Desaminoprotein leicht getrübt wird. Dann wurden noch 5 ccm Eisessig zugegossen, wobei die Gasentwicklung und Trübungsbildung sich verstärkte. Nach 2tägigem Stehen bei + 15° hatte das Desaminoalbumin in Form gelber Flocken sich abgesetzt. Die Substanz wurde abgenutscht, wie üblich gründlich gewaschen und getrocknet. Ausbeute etwa 50% von der angewandten Menge des Albumins.

Die Herstellung des Desaminoedestins wurde in der ersten Mitteilung dieser Reihe [a. a. O.[2])] beschrieben. Auch die Herstellung des Desaminohämoglobins wurde schon früher beschrieben [a. a. O. [3])]. In diesen Versuchen wurde das dort beschriebene Desaminhämoglobin II verwendet.

---

[5]) M. S. Dunn u. H. B. Lewis, Journ. biol. Chem. **49**, 327 (1921); H. Steudel u. R. Schumann, Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem. **183**, 168 (1929); F. H. Wiley u. H. B. Lewis, J. biol. Chem. **86**, 511 (1930.

Die Desaminoproteine, sowie die entsprechenden Proteine wurden unter gleichen Bedingungen bei 85—95° getrocknet und der N-Gehalt in den Substanzen nach Dumas (mikro) bestimmt. Die Resultate sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

N-Gehalt der Desaminoproteine

	Protein	Desaminoprotein	Differenz
Casein	15,69 % N 16,07	15,18 % („207“) 15,75 (D.-L.)	0,51 % N 0,32
Albumin	14,85	13,94	0,91
Edestin	17,71	17,40	0,31
Hämoglobin . .	14,50	14,12	0,38

Die Viscositätsmengen werden ebenso wie früher mit den Wi. Ostwaldschen Viscosimeter bei + 25° C (± 0,05°) ausgeführt. Die Desaminoproteine wurden in NaOH bestimmter Konzentration gebracht und das Gemisch unter oftem Umrühren und Zerquetschen der aufgequollenen Teilchen bis zur vollständigen Auflösung gehalten. Die Lösung wurde dann filtriert und die Konzentration (c) durch Eindampfung und Trocknung bestimmt. Die verdünnteren Lösungen wurden aus den konzentrierteren, durch fortschreitende Verdünnung mit dest. Wasser hergestellt. Die Resultate sind in den folgenden Tabellen und Abbildungen dargestellt. Überall wurde die spezifische Viscosität $\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$ berechnet und angegeben. Die Konzentration wird in Gramm pro Liter angegeben.

Die Erniedrigung der Viscositätszahlen mit wachsender c, wenn das Desaminoalbumin in 0,05 n-NaOH gelöst wird, ist aus der Tab. 2 zu ersehen.

Tabelle 2

Desaminoalbumin. 0,5 Substanz gelöst in 50 ccm 0,05 n-NaOH

	c g/Liter	η_{sp}	η_{sp}/c
Messungen 2 Tage nach der Auflösung	10,0	0,271	0,0271
	5,0	0,175	0,0350
	2,5	0,102	0,0408
	1,25	0,068	0,0545
	0,625	0,050	0,0800
	0,312	0,029	0,0936

Die in Tab. 2 angeführten Lösungen haben eine stark basische Reaktion und die konzentrierteren sind dunkelrot gefärbt.

Weiter sind die Resultate die mit den Desaminocaseinen erhalten worden sind, angeführt. Zuerst, in Tab. 3, sowie in Abb. 1, 2 und 4, sind die Ergebnisse von den Versuchen mit dem Desamincasein „207“ dargestellt.

Tabelle 3

Viscositätsmessungen an Desaminocasein „207“ nach verschiedenen Zeiten
Grundlösung: 0,5 g Substanz in 50 ccm 0,05 n-NaOH

c g/Liter	Messungen nach: 9 Stdn.		30 Stdn.		40 Stdn.		55 Stdn.		80 Stdn.	
	η_{sp}	η_{sp}/c	η_{sp}	η_{sp}/c	η_{sp}	η_{sp}/c	η_{sp}	η_{sp}/c	η_{sp}	η_{sp}/c
10,0	0,958	0,096	0,670	0,067	0,603	0,060	0,520	0,052	0,469	0,047
5,0	0,570	0,114	0,390	0,078	0,368	0,074	0,312	0,062	0,271	0,054
2,5	0,328	0,131	0,237	0,095	0,211	0,084	0,188	0,075	0,155	0,062
1,25	0,190	0,152	0,135	0,108	0,123	0,098	0,102	0,080	0,091	0,073
0,625	0,099	0,161	0,083	0,133	0,072	0,116	0,064	0,103	0,052	0,084
0,312	0,055	0,176	0,047	0,150	0,042	0,135	0,033	0,107	0,030	0,097

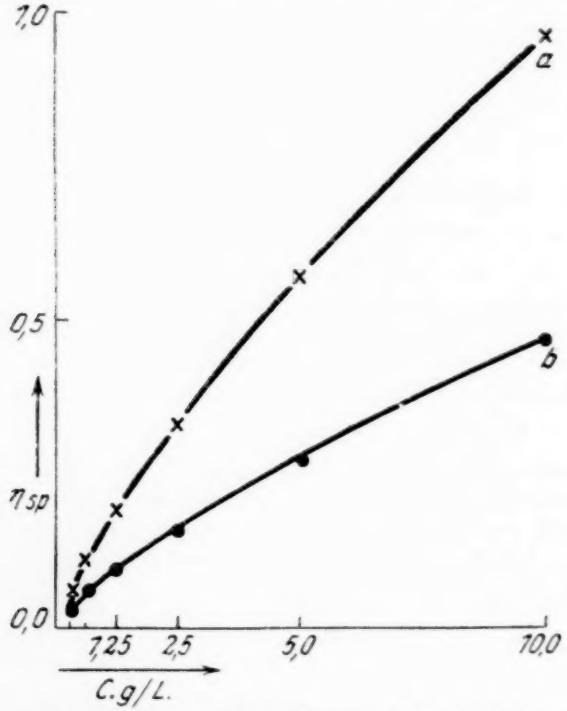


Abb. 1. Desaminocasein. Grundlösung 0,5 g Substanz in 50 ccm 0,05 n-NaOH. Die Abhängigkeit der Viscosität von der Konzentration. Messungen 9 Stunden (Kurve *a*) und 80 Stunden (Kurve *b*) nach Herstellung der Grundlösung (Tab. 3)

Es wurde festgestellt, daß eine weitgehende Übereinstimmung zwischen dem Desaminocasein und Desaminoalbumin besteht, falls die Substanzen in überschüssiger Lauge gelöst sind. Auch die Grundlösung des Desaminocaseins von 0,5 g Substanz in

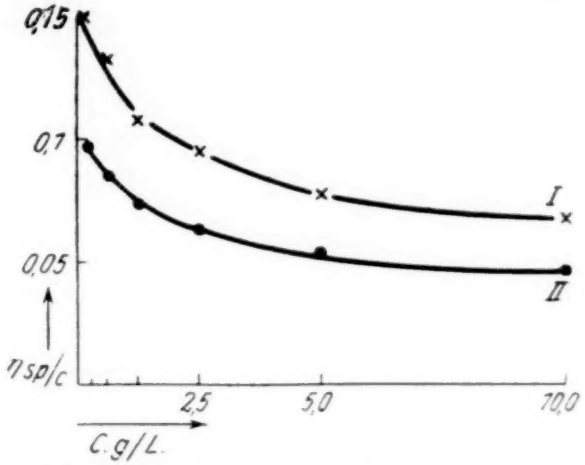


Abb. 2. Die Abhängigkeit der η_{sp}/c von der c. Desaminocasein (Tab. 3). Messungen 30 Stunden (Kurve *I*) und 80 Stunden (Kurve *II*) nach der Auflösung

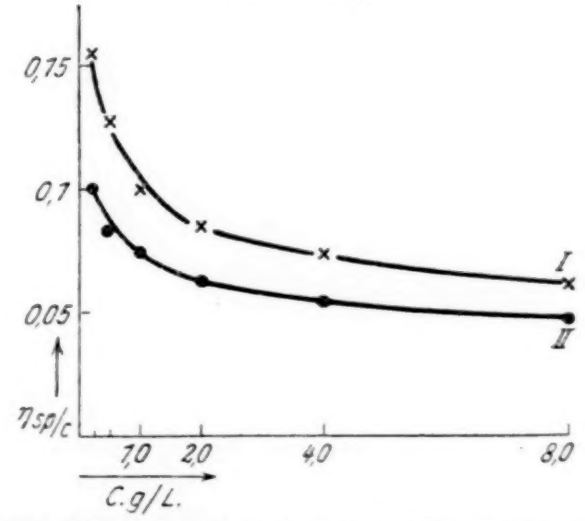


Abb. 3. Die Abhängigkeit $\eta_{sp}/c = f(c)$. Desaminocasein „D-L". Messungen 18 Stunden (Kurve *I*) und 112 Stunden (Kurve *II*) nach der Auflösung (Tab. 4)

50 ccm 0,05 n-NaOH reagiert stark basisch. Die Viscositätszahlen erniedrigen sich mit der Konzentration. Es ist auch bemerkenswert, daß ein vor mehreren Jahren nach Dunn-Lewis [a. a. O. [5])] hergestellte Desaminocasein („D-L") das-

selbe Verhalten zeigte. Die Viscosität in überschüssiger Lauge war fast gleich groß und die Viscositätszahlen erniedrigen sich mit der Konzentration nach der gleichen Gesetzmäßigkeit. Die Befunde sind in der Tab. 4 und Abb. 3 dargestellt.

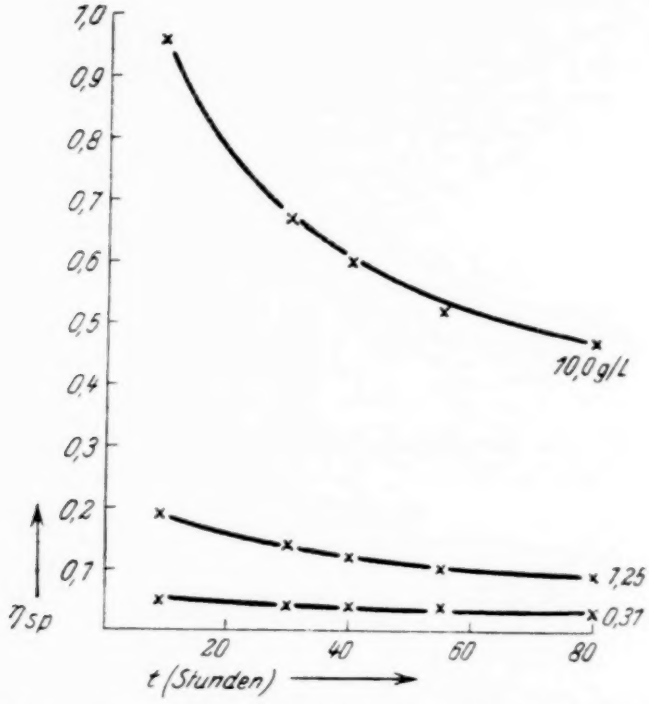


Abb. 4. Die Abhängigkeit der Viscosität von der Zeit. Desaminocasein (Tab. 3) bei c = 10,0, 1,25 und 0,312 g/Liter

Tabelle 4

Viscositätsmessungen an Desaminocasein „D-L" nach verschiedenen Zeiten.

Grundlösung: 0,5 g Substanz in 50 ccm 0,05 n-NaOH

c g/Liter	Messungen nach:							
	18 Stdn.		40 Stdn.		62 Stdn.		112 Stdn.	
	η_{sp}	η_{sp}/c	η_{sp}	η_{sp}/c	η_{sp}	η_{sp}/c	η_{sp}	η_{sp}/c
8,0	0,492	0,061	0,481	0,060	0,388	0,048	0,326	0,041
4,0	0,295	0,074	0,280	0,070	0,223	0,055	0,200	0,050
2,0	0,170	0,085	0,162	0,081	0,127	0,063	0,122	0,061
1,0	0,100	0,100	0,098	0,098	0,075	0,075	0,062	0,062
0,5	0,064	0,128	0,054	0,108	0,042	0,084	0,038	0,076
0,25	0,039	0,156	0,037	0,148	0,025	0,100	0,025	0,100

Es ist merkwürdig, daß nicht nur Desaminoalbumin und Desaminocasein, sondern auch Desaminohämoglobin und Desaminoedestin, wenn diese in überschüssigem NaOH gelöst sind, im Gebiet kleiner Konzentration von 0,2—2,0 g/Liter fast die gleichen Viscositätszahlen haben. Die Ergebnisse mit den zwei letztgenannten Desaminoproteinen sind in den Tab. 5 und 6 zusammengestellt. Die verdünnteren Lösungen wurden wie üblich aus den konzentrierteren durch fortschreitende Verdünnung mit Wasser hergestellt.

Tabelle 5

Desaminohämoglobin. Grundlösung: 0,5 g Subst. in 50 ccm 0,05 n-NaOH

	c in g/Liter	η_{sp}	η_{sp}/c
Messungen 50 Stunden nach Auflösung	10,0	0,240	0,024
	5,0	0,135	0,027
	2,5	0,086	0,034
	1,25	0,056	0,045
	0,625	0,036	0,057
	0,312	0,020	0,064

Tabelle 6

Desaminoedestin. Grundlösung: 0,5 g Subst. in 50 ccm 0,05 n-NaOH

	c in g/Liter	η_{sp}	η_{sp}/c
Messungen 52 Stunden nach Auflösung	8,8	0,220	0,025
	4,4	0,142	0,032
	2,2	0,092	0,042
	1,1	0,068	0,062
	0,55	0,036	0,065
	0,275	0,030	0,109

Bei dem Vergleich der Tab. 2, 3, 4, 5 und 6 ist zu ersehen, daß im Gebiet von $c = 0{,}1$—2 g/Liter alle untersuchten Desaminoproteine fast die gleichen Viscositätszahlen von 0,04—0,1 haben. Diese Werte bleiben auch in einer größeren Zeitperiode konstant, und nur bei sehr alten Lösungen, wo die Zersetzung durch Einwirkung von Mikroben nicht ausgeschlossen ist, ist wieder weitere Erniedrigung der Viscosität zu beobachten. Allen untersuchten Desaminoproteinen gemeinsam ist auch die Erniedrigung der Viscositätszahlen mit der Konzentration, die im Gebiet von $c = 0{,}2$ bis 10,0 g/Liter festgestellt wurde.

Um den vermuteten Abbau in Lösungen der Desaminoproteine mit der Zeit zu verfolgen, wurden die Lösungen mit Aceton titriert. 2,0 ccm der Lösung wurden mit Aceton bis zur beginnenden Trübung titriert, und die Werte der Fällbarkeit (γ^*) nach der bekannten Beziehung $\gamma^* = \frac{v}{v_0 + v}$ berechnet (v = für die Fällung verbrauchte Volumen des Acetons, v_0 = 2,0 ccm). Bekanntlich besteht im Falle polymerhomologer Reihen eine lineare Beziehung zwischen γ^* und der Molekülgröße: mit steigendem Abbau bzw. mit Erniedrigung der Molekülgröße sollen die γ^*-Werte sich erhöhen[6]). Einige Ergebnisse solcher Fällungstitrationen sind in Tab. 7 angeführt.

Tabelle 7

Fällungstitrationen einiger Lösungen der Desaminoproteine

	Titriert gleich nach Herstellung der Lösungen			Nach 1—2 Tagen	
	c %	γ^*	η_{sp}	γ^*	η_{sp}
Desaminoalbumin	1,0	0,765	1,262	0,718	0,622
0,5 g in 50 ccm	0,5	0,797	0,720	7,792	0,408
0,02 n-NaOH	0,25	**0,818**	0,450	**0,830**	0,270
Desaminocasein	0,8	0,718	2,90	0,765	1,27
0,5 g in 50 ccm	0,4	0,770	1,43	0,792	0,752
0,03 n-NaOH	0,2	**0,785**	0,722	**0,800**	0,444
Desaminocasein	1,0	0,746	0,958	0,745	0,469
0,5 g in 50 ccm	0,5	0,787	0,570	0,785	0,271
0,05 n-NaOH	0,25	**0,792**	0,328	**0,815**	0,155

Im Falle großer c scheinen also die Verhältnisse sehr kompliziert zu sein. Die γ^*-Werte können sich mit der Zeit nicht nur erhöhen, sondern auch erniedrigen. Vergleicht man aber die fett gedruckten Zahlen, die von den Titrationen verdünnter Lösungen gewonnen worden sind, so ist eine Zunahme der γ^*-Werte mit der Zeit klar ersichtlich. Titriert man noch verdünntere Lösungen, so sind die Unterschiede noch größer. Leider sind dann aber die Trübungspunkte so unscharf, daß die gefundenen Werte nur einen qualitativen Wert haben.

[6]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) **179**, 312 (1937); G. V. Schulz u. B. Jirgensons, Z. physik. Chem. (B) **46**, 105 (1940); E. Husemann, J. prakt. Chem. [2] **158**, 163 (1941); B. Jirgensons, J. prakt. Chem. [2] **161**, 30 (1942).

Besprechung der Ergebnisse

Bemerkenswert in dieser Arbeit sind drei Befunde:

1. Die Tatsache, daß beim Überschuß von NaOH im Gebiet niedriger Konzentration der Desaminoproteine die Viscositätszahlen (η_{sp}/c) mit wachsender Konzentration sich vermindern. In dieser Hinsicht verhalten sich die Desaminoproteine gleich den Polyacrylsäuren bzw. deren Salzen. Ebenso wie bei den Polyacrylsäuren [a. a. O.[4])] erfolgt die Erniedrigung der Viscositätszahlen in einem breiten Konzentrationsintervall, und bei sehr hoher Konzentration von etwa 80 g im Liter ist wieder eine Zunahme der η_{sp}/c-Werte zu beob-

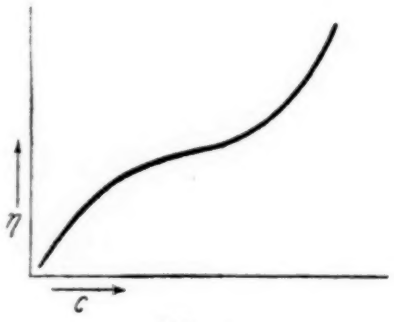


Abb. 5

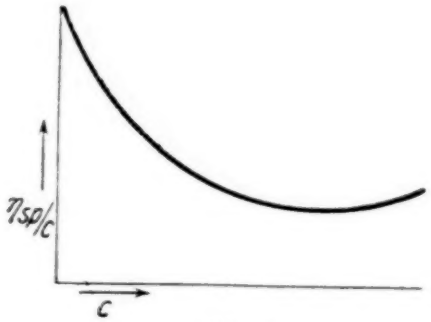


Abb. 6

Abb. 5. Allgemeine Form der Kurve $\eta = f(c)$ für Desaminoproteine
Abb. 6. Allgemeine Form der Kurve $Z_\eta = \eta_{sp}/c = f(c)$ für die gesamten Desaminoproteine (c-Intervall 0,01—100 g/Liter)

achten[7]). In einem breiten Konzentrationsintervall von 0,1 bis 80 g im Liter haben also die $\eta_{sp} = f(c)$-Kurven die in Abb. 5 gezeichnete allgemeine Form und die $\eta_{sp}/c = f(c)$-Kurven sind denen der Polyacrylsäuren sehr ähnlich[8]) (Abb. 6).

2. Im Gebiet kleiner Konzentration von 0,1—2 g/Liter und bei einem Überschuß von NaOH haben alle untersuchten Desaminoproteine fast die gleiche Viscositätszahl. Auch die Abhängigkeit der Viscosität von der Konzentration sowie von der Zeit ist bei allen Desaminoproteinen die gleiche. (Mehrere

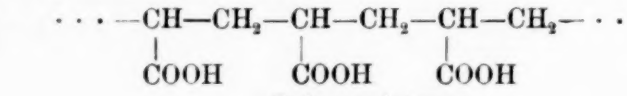
[7]) Diese Versuche mit sehr hohem c sind in dem Versuchsteil nicht angeführt.

[8]) Vgl. H. Staudinger, Organische Kolloidchemie, 2. Aufl. S. 104 (1941), sowie W. Philippoff, Viscosität der Kolloide, 1942, besonders 8. und 12. Kapitel.

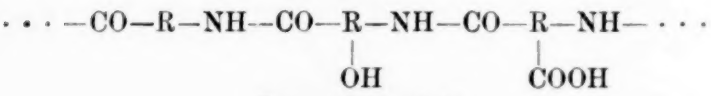
Versuchsreihen, die das bestätigen, sind wegen des Raummangels nicht angeführt.)

3. Bei einem Überschuß von OH′ vermindert sich die Viscosität mit der Zeit. Im Gebiet niedriger Konzentration (*c*) sind die Änderungen aber in der Zeitperiode von einigen Tagen sehr gering. Mit Hilfe der Fällungstitration wurde bewiesen, daß auch beim OH′-Überschuß keiner oder nur ein geringer Abbau stattfindet.

Außerdem wurde in dieser sowie schon in den früheren Arbeiten [a. a. O. [1, 2, 3])] gefunden, daß die Viscosität der Desaminoproteine 10—100-mal höher ist als die Viscosität der unveränderten Proteine. Es wurde schon früher die Schlußfolgerung gezogen, daß die Sphäroproteine bei der Desaminierung in Linearproteine verwandelt werden. Der Befund (1) ist als eine neue Bestätigung dieser Schlußfolgerung anzusehen. Beide Stoffgruppen, die Polyacrylsäuren und die Desaminoproteine bzw. deren Salze, sind linearmakromolekulare Polysäuren folgender Struktur:



Polyacrylsäure



Desaminoprotein

Die Tatsache, daß alle untersuchten Desaminoproteine (bei einem Überschuß von OH′ und kleiner *c*) fast gleiche Viscositätszahlen haben, kann man in der folgenden Weise zu erklären versuchen. Es ist sehr wahrscheinlich, daß bei der Desaminierung, und weiter bei der Auflösung im Natriumhydroxyd die Moleküle der Sphäroproteine bis zur bestimmten Stufe desaggregiert werden. Falls nur eine Entrollung und keine Spaltung der Ketten erfolgte, dann sollte die Viscosität z. B. von Desaminoalbumin viel kleiner sein als die Viscosität des Desaminoedestins, denn Albumin hat ein Molekulargewicht (*M*) von 40000, Edestin dagegen 300000. Die grundlegende Untersuchung von The Svedberg und seiner Schule[9])

[9]) The Svedberg u. K. O. Pedersen, Die Ultrazentrifuge, 1940.

führten zu der Erkenntnis, daß die M der Proteine Vielfache von etwa 17600 sind. Außerdem wurde von dem soeben genannten Forscher mit Hilfe der Ultrazentrifuge gezeigt, daß die Proteinmoleküle verhältnismäßig leicht in kleinere Bruchstücke von $^1/_2$, $^1/_4$ oder $^1/_8$ des ursprünglichen Gewichtes zerfallen können. Es ist nun möglich, daß bei der Desaminierung sowie bei der Auflösung im NaOH eine Spaltung z. B. bis zum $M = 17600$ sich vollzogen hat und Desaminoalbumin, Desaminoedestin u. a. fast die gleiche Kettenlänge haben[10]). Bekanntlich hat auch die Ladung und die Hydratation einen Einfluß auf die Viscosität. Die Ladung wird durch die Dissoziation der Carboxyle bestimmt. Die Desaminoproteine haben aber nicht den gleichen Gehalt von Aminodicarbonsäuren, so daß auch die Anzahl der freien Carboxylgruppen verschieden sein muß[11]).

Auch der Befund (3.) steht mit den oben angeführten Schlußfolgerungen in guter Übereinstimmung. Bei der Auflösung der Desaminoproteine in der Lauge erfolgt eine Aufladung und Hydratation der Teilchen. Sie quellen und gehen langsam in Lösung. In dieser, besonders z. B. im Gebiet von $c = 5—20$ g im Liter sind die Moleküle noch nicht frei beweglich. Durch fortschreitende Einwirkung der Lauge werden die sich teilweise zusammenhängenden Molekülaggregate mit der Zeit vollständig aufgelöst und gegenseitig befreit. Die innere Strukturierung wird somit nach einer gewissen Zeitperiode aufgehoben. So ist auch die Erniedrigung der Viscosität mit der Zeit verständlich. Im Falle sehr verdünnter Lösungen ($c = 0{,}1$ bis 1 g im Liter) sind die Moleküle schon bald nach der Auflösung und Verdünnung frei beweglich, und da fast keine Änderungen der Kettenlänge und Ladung eintreten, bleibt die Viscosität fast konstant.

Zusammenfassung

Die Abhängigkeit der Viscosität von Lösungen des Desaminocaseins, Desaminoalbumins, Desaminohämoglobins und

[10]) Allerdings ist die Schlußfolgerung, daß die Moleküle der Desaminoproteine aus einzelnen Peptidketten bestehen, noch nicht streng bewiesen. Es besteht auch die Möglichkeit, daß die in Lösungen befindlichen Teilchen Kettenbündel sind.

[11]) Diese Frage wird in einer besonderen Arbeit näher erörtert.

Desaminoedestins von der Konzentration und von der Zeit wurde untersucht. Es wurde festgestellt, daß im Gebiet niedriger Konzentration und beim Überschuß von Natriumhydroxyd die Viscositätszahlen η_{sp}/c mit wachsender Konzentration sich vermindern. In dieser Hinsicht sind die Desaminoproteine gleich den Polyacrylsäuren.

Im Gebiet kleiner Konzentration und beim Überschuß von Lauge haben alle untersuchten Desaminoproteine fast die gleichen Viscositätszahlen. Auch die Abhängigkeit der Viscosität von der Konzentration sowie von der Zeit ist in allen Fällen sehr ähnlich.

Bei einem Überschuß von OH' vermindert sich die Viscosität mit der Zeit. Im Gebiet niedriger Konzentration sind die Änderungen aber in der Zeitperiode von einigen Tagen sehr gering. Mit Hilfe der Fällungstitration wurde bewiesen, daß in dieser Zeitperiode die Ketten fast gar nicht, oder nur wenig abgebaut werden.

Durch diese Ergebnisse wird die früher ausgeführte Schlußfolgerung über Umwandlung der Sphäroproteine in Linearproteine bei Desaminierung bestätigt und präzisiert.

Dem Vorstand des Analytischen Laboratoriums Herrn Prof. Dr. M. Straumanis danke ich für das große Entgegenkommen, das er mir während der Ausführung dieser Arbeit zeigte.

Mitteilung aus dem Analyt. Laboratorium der Universität Riga (Lettland)
Vorstand: Prof. Dr. M. Straumanis

Viscositätsmessungen an Lösungen verschiedener Desaminoproteine

Von **B. Jirgensons**

(Eingegangen am 4. Februar 1943)

In einigen unlängst veröffentlichten Arbeiten wurde gezeigt, daß die Lösungen des Desaminocaseins, Desaminoovalbumins, Desaminohämoglobins und Desaminoedestins viel höhere Viscosität als die entsprechenden Lösungen der unveränderten Proteine haben[1]). Es wurde die Schlußfolgerung gezogen, daß bei der Desaminierung die verwendeten Sphäroproteine in Linearproteine umgewandelt werden. Die freien Aminogruppen sind also von entscheidender Bedeutung an der Biegung und Zusammenlagerung der Peptidketten.

In der vorliegenden Mitteilung wird über weitere Versuche, die mit anderen Desaminoproteinen ausgeführt worden sind, berichtet. Serumalbumin, Serumglobulin, Gliadin und Gelatine wurde desaminiert und die Viscosität der Lösungen der Desaminoproteine wurde gemessen. Einige wichtige Schlußfolgerungen über den Einfluß von Teilchengestalt und Ladung auf die Viscosität wurden gezogen.

Versuchsteil. Ergebnisse

A. Desaminoserumalbumin. Zuerst wurde das Serumalbumin aus defibriniertem Pferdeblut hergestellt. Die Blutkörperchen wurden vom Serum abgetrennt und das Serum mit gleichem Volumen einer gesättigten Ammoniumsulfatlösung vermischt. Nach einem Tag wurde das ausgefallene Serumglobulin abfiltriert und das Serumalbumin nach

[1]) B. Jirgensons u. M. Strautmanis, Kolloidn. Schurnal (russ.) 7, 129 (1941); B. Jirgensons, J. prakt. Chem. [2] **160**, 120 (1942); **161**, 181 (1943); **161**, 293 (1943); **162**, (1943).

der Methode von Krüger[2]) ausgefällt. Der Albuminniederschlag wurde im Wasser gelöst und durch eine Kollodiummembran dialysiert. Die Lösung des reinen Serumalbumins wurde dann mit so viel 3 n-Essigsäure versetzt, daß die Konzentration der Säure im Gemisch 1 n war. Dann wurde die saure Albuminlösung bei Zimmertemperatur langsam mit einer Lösung von 10 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser versetzt und oft geschüttelt. Nach einigen Stunden ist die Desaminierung beendet. Nach 22stündigem Stehen bei Zimmertemperatur (12—16° C) wurde der Niederschlag abgenutscht, zuerst mit kaltem, dann mit warmem Wasser, nachher mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuummexsiccator getrocknet. Das getrocknete, fein verriebene Desaminoserumalbumin ist eine schwach grau gefärbte Substanz, die sich in Lauge mit rotbrauner Farbe auflöste.

B. Desaminoserumglobulin. Das bei der Herstellung des Serumalbumins als Nebenprodukt gewonnene Serumglobulin wurde in Wasser gelöst (340 ccm) und mit 80 ccm gesättigter Ammoniumsulfatlösung versetzt. Der aus Fibrinogen, Fibrinoglobulin und auch etwas Serumglobulin bestehende Niederschlag wurde verworfen. Das Serumglobulin wurde dann aus der Lösung durch Halbsättigung mit Ammoniumsulfat ausgefällt. Der Niederschlag wurde nochmals in Wasser gelöst und durch dritte Fällung in vollständig reiner Form erhalten. Das so gewonnene Serumglobulin wurde dann im Wasser gelöst und dialysiert. Nach der Dialyse wurden die Globulinflocken in Essigsäure gelöst (etwa 1 n im Gemisch) und mit 5 g Natriumnitrit in der üblichen Weise desaminiert. Nach 20 Stunden ist ein reichlicher Niederschlag des Desaminoproteins gebildet, wobei sich kein Stickstoff mehr entwickelt. Der Niederschlag wurde abgenutscht, mit kaltem und warmem Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Die Substanz ist schwach gelb gefärbt und löste sich in 0,02 n-NaOH mit gelbbrauner Farbe.

C. Desaminogliadin. Gliadin wurde aus Weizenmehl nach der Methode von T. B. Osborne[3]) hergestellt. Das gut ausgewaschene Protein wurde in 3 n-Essigsäure gelöst. Die trübe Lösung wurde dann in der üblichen Weise mit $NaNO_2$ behandelt. Bald erfolgte Gasentwicklung und Abscheidung des Desaminoproteins. Schon nach etwa 1 Stunde war die Desaminierung beendet. Nach weiteren 5 Stunden wurde der klebrige, gelbe Niederschlag dekantiert, gründlich ausgewaschen und getrocknet.

D. Desaminogelatine. 5 g Gelatine („Golddruck") wurde 2 Tage dialysiert, bei +80° in 150 ccm Wasser gelöst und mit so viel Essigsäure versetzt, daß die Säurekonzentration im Gemisch 2 n war. Das Gemisch wurde dann bis zu 30° abgekühlt und mit einer Lösung von

---

[2]) Vgl. E. Abderhalden, Handbuch biolog. Arbeitsmethoden I, 8, 456 (1922).

[3]) Vgl. E. Abderhalden, a. a. O. S. 438.

5 g $NaNO_2$ in 30 ccm Wasser langsam versetzt. Bald erfolgte Gasentwicklung, aber keine Niederschlagsbildung. Nach einigen Stunden erstarrte das Gemisch zu einer Gallerte. Diese wurde durch Erwärmung auf etwa 80° verflüssigt und mit einem doppelten Volumen Wasser verdünnt. Die Lösung wurde so lange geschüttelt, bis keine Stickstoffblasen mehr sichtbar waren, woraus man schließen kann, daß die Desaminierung beendet ist. Dabei erfolgte aber keine Abscheidung des Desaminoproteins. Das Gemisch wurde noch 2 Stunden (bei +40°) beobachtet und das Desaminoprotein dann mit Aceton ausgefällt. Der Niederschlag wurde in der üblichen Weise dekantiert, filtriert, gewaschen und getrocknet. Die Substanz ist hellbraun gefärbt und löste sich leicht im warmen Wasser. Die Lösung ist schwach gelbbraun gefärbt und reagierte neutral auf Lackmus.

Desaminoserumalbumin, Desaminoserumglobulin und Desaminogliadin sind unlöslich im Wasser, in Säuren oder in Salzlösungen. Diese Desaminoproteine wurden in Natriumhydroxyd aufgelöst. In der Regel wurde 0,25 g Substanz in 25 ccm 0,05 n oder 0,02 n NaOH gelöst. Desaminogelatine wurde im Wasser gelöst. Die Viscosität der Lösungen wurde mit Wi. Ostwaldschen Viscosimetern (Wasserzahlen bei 25° C 80,0 Sek. und 102,2 Sek.) im Thermostaten bei 20,0 und 25,0° gemessen. Die Resultate sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Überall wurde die spezifische Viscosität $\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$ berechnet und angegeben.

Tabelle 1

Desaminoserumalbumin. $T = 25{,}0°$. 1 Tag alte Lösungen

0,02 n-NaOH			0,05 n-NaOH		
c g/Liter	η_{sp}	η_{sp}/c	c g/Liter	η_{sp}	η_{sp}/c
9,6	2,050	0,214	10,0	0,321	0,0321
4,8	1.130	0,236	5,0	0,194	0,0388
2,4	0,663	0,276	2,50	0,115	0,0460
1,2	0,400	0,333	1,25	0,068	0,0544
0,6	0,315	0,520	0,62	0,038	0,0608
0,3	0,131	0,437	0,31	0,024	0,0720

Tabelle 2

Desaminoserumglobulin. $T = 25{,}0°$. 1 Tag alte Lösungen

10,0	0,675	0,0675	10,0	0,261	0,0261
5,0	0,375	0,0751	5,0	0,150	0,0300
2,5	0,231	0,0924	2,5	0,090	0,0360
1,25	0,132	0,1055	1,25	0,050	0,0400
0,62	0,088	0,1409	0,62	0,032	0,0512
0,31	0,052	0,1669	0,31	0,019	0,0609

Die verdünnteren Lösungen wurden aus den konzentrierteren durch Verdünnung mit destilliertem Wasser hergestellt. Die Konzentration der Lauge erniedrigt sich also mit der Verdünnung. Das Verhältnis $\frac{[\text{Desaminoprotein}]}{[\text{NaOH}]}$ bleibt also konstant. Das gleiche gilt für die Tab. 3 und 6.

Aus den Tabellen ist zu ersehen, daß die Viscositätszahlen η_{sp}/c zwischen 0,02 und 0,5 liegen, also 10—50-mal höher sind als diejenigen des Serumalbumins[4]).

Tabelle 3

Verschiedene Desaminoproteine[5]).

$T = 20{,}0°$. Grundlösung: 0,25 g Substanz in 25 ccm 0,05 n-NaOH. 3 Tage alte Lösungen. Verdünnung wie in Tab. 1 und 2 (mit H_2O)

Desamino-serumalbumin		Desamino-ovalbumin „VI“		Desamino-casein „207“		Desamino-hämoglobin „II“		Desamino-edestin		Desamino-gliadin	
c g/L	η_{sp}/c	c g/L	η_{sp}/c	c g/L	η_{sp}/c	c g/L	η_{sp}/c	c g/L	η_{sp}/c	c g/L	η_{sp}/c
5,0	0,0306	4,8	0,0540	5,0	0,0698	5,0	0,0300	3,6	0,0350	5,0	0,0304
2,5	0,0404	2,4	0,0708	2,5	0,0920	2,5	0,0392	1,8	0,0472	2,5	0,0344
1,25	0,0472	1,2	0,0950	1,25	0,1104	1,25	0,0496	0,9	0,0567	1,25	0,0416
0,62	0,0624	0,6	0,1282	0,62	0,1264	0,62	0,0624	0,45	0,0690	0,62	0,0480
0,31	0,0737	0,3	0,1468	0,31	0,1570	0,31	0,0641	0,225	0,0890	0,31	0,0512

In der Tab. 3 sind die Messungsergebnisse von verschiedenen Desaminoproteinen zusammengestellt. (Desaminoovalbumin und Desaminoedestin waren nicht vollständig aufgelöst. Die Lösungen wurden filtriert und die Konzentration c im Filtrat durch Eindampfung, Trocknung und Wägung bestimmt.) Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß im Falle überschüssiger Lauge (alle verwendeten Laugen reagierten basisch), die Viscositätszahlen mit steigender Konzentration des Desaminoproteins (c) in allen Fällen sich erniedrigen. Außerdem kann man feststellen, daß die Viscositätszahlen verschiedener Desaminoproteine sich voneinander nur wenig unterscheiden. Es wurde schon

[4]) Vgl. z. B. Wo. Pauli u. E. Valkó, Kolloidchemie der Eiweißkörper, 2. Aufl. 1933.

[5]) Die Herstellung des Desaminoovalbumins, Desaminocaseins, Desaminohämoglobins und Desaminoedestins ist in den früheren Arbeiten [a. a. O. [1])] beschrieben.

früher die Möglichkeit erörtert, daß bei der Desaminierung die Proteinmoleküle in etwa gleich große Teilchen abgebaut werden, z. B. in langgestreckte Abbauprodukte von $M = 17600$. Nun ist es aber bekannt, daß die Viscosität auch von der elektrischen Ladung der in der Lösung befindlichen Teilchen bedingt ist. Die Desaminoproteine haben einsinnig negative Ladung, die von der Zahl der vorhandenen Carboxylgruppen abhängig sein muß. Die Zahl der freien Carboxyle ist aber vom Gehalt der Aminodicarbonsäuren in dem betreffenden Protein abhängig. Wäre die Viscosität hauptsächlich von den elektrischen Eigenschaften bestimmt, dann sollten die Lösungen der carboxylreichen Desaminoproteine höhere Viscosität haben als die Lösungen der carboxylarmen Proteine. Nun enthält Gliadin etwa 46% Aminodicarbonsäure, Edestin 30% und Ovalbumin nur 21% dieser Aminosäuren[6] (Glutaminsäure, β-Oxyglutaminsäure und Asparaginsäure). Die höchsten Viscositätszahlen hat aber gerade Desaminoovalbumin und Desaminocasein (36% Aminodicarbonsäure), Desaminogliadin dagegen die geringsten. Die Viscosität wird also nicht von dem Carboxylgehalt bzw. von der Ladung bestimmt, oder die Ladung spielt hier nur eine untergeordnete Rolle. Anscheinend sind die Teilchen des Desaminogliadins weniger langgestreckt als die Teilchen des Desaminocaseins oder Desaminoovalbumins.

Es wurde oft vorgeschlagen, die Viscosität von heteropolaren Molekülkolloiden in Gegenwart von großer Elektrolytkonzentration zu messen[7]. Damit sollten die durch die Ladung hervorgerufenen Viscositätseffekte zurückgedrängt werden. Auch die Versuche mit den Desaminoproteinen zeigten [a. a. O. [1]], daß in Gegenwart von großer Salzkonzentration die Viscosität sich erniedrigte. Die Salze wirken aber auch als Flockungsmittel, so daß die Erniedrigung der Viscosität auch als Folge der Koagulation erklärt werden kann. Eine ganz gegensätzliche Wirkung hat Natriumhydroxyd. Es wurde nun gefunden, daß auch in Gegenwart von großer NaOH-Konzentration die

[6] Vgl. C. L. A. Schmidt, The Chemistry of the Amino Acids and Proteins, 1938.

[7] H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk und Cellulose, 1932, S. 364; A. Polson, Kolloid-Z. 88, 51 (1939); H. Staudinger, Chem. Z. 66, 380 (1942).

die Viscosität sich erniedrigte. Aber auch von diesen Messungen kann man keinen sicheren Schluß über die Elektrolyteffekte ziehen, denn bekanntlich kann durch NaOH Abbau der Peptidketten stattfinden. Beim Desaminoserumalbumin und Desaminoserumglobulin, die in 2 n-NaOH gelöst wurden, waren die Viscositätszahlen (η_{sp}/c) auch nicht konstant, sondern variierten mit der Konzentration (c). Annähernd konstante Viscositätszahlen wurden im Fall von Desaminoserumalbumin, in Gegenwart von 0,5 n-NaCl, erhalten. In diesem Fall entstand von dem Elektrolyt auch keine sichtbare Trübung. Die Resultate sind in der Tab. 4 zusammengestellt.

Tabelle 4

Desaminoserumalbumin und Serumalbumin[8]) mit 0,02 n-NaOH + 0,5 n-NaCl. $T = 20{,}0°$

Desaminoserumalbumin		Serumalbumin	
c g/Liter	η_{sp}/c	c g/Liter	η_{sp}/c
4,70	0,0185	6,00	0,0088
2,35	0,0204	3,00	0,0085
1,17	0,0196	1,50	0,0060
0,58	0,0182	0,75	0,0072

Betrachten wir die Viscositätszahlen hier als Maß der Disymmetrie, so wären die Moleküle des Desaminoproteins nur $2^1/_2$-mal länger als die Moleküle des unveränderten Proteins. Es wurde aber schon früher darauf hingewiesen, daß durch den Einfluß von Salz die Teilchengestalt sich beträchtlich verändern kann, so daß in elektrolytarmen Lösungen die Teilchen der Desaminoproteine langgestreckter sind als in Gegenwart von großer Salzkonzentration.

Die Schlußfolgerung, daß die chemischen Eigenschaften sowie die elektrische Ladung die Viscosität einer Proteinlösung bei Gegenwart von unorganischen Elektrolyten nur wenig beeinflussen, wird auch durch die folgenden, an Desaminogelatine

[8]) Die verdünnteren Lösungen wurden hier aus den konzentrierteren durch Verdünnung mit 0,5 n-NaCl hergestellt. Die Konzentration des NaCl ist also in der ganzen Reihe konstant; das Verhältnis $\frac{[\text{Protein}]}{[\text{NaCl}]}$ erniedrigt sich aber mit dem Verdünnungsgrad.

festgestellten Tatsachen bestätigt. Aus den Tab. 5 und 6 ist zu ersehen, daß Desaminogelatine im Vergleich zu Gelatine nicht höhere, sondern gerade umgekehrt — sogar noch etwas niedrigere Viscosität hat. Nun hat Gelatine langgestreckte Teilchen[9]). Bei einem Linearprotein, wie z. B. der Gelatine, erfolgt also bei der Desaminierung keine Zunahme der Viscosität. Wäre aber die Viscosität von der einsinnig negativen Ladung der Desaminogelatine bedingt, so sollte auch im Fall der Desaminogelatine die Viscosität des Desaminoproteins höher sein als der unveränderten Gelatine.

Tabelle 5

Desaminogelatine und Gelatine im Wasser. $T = 25{,}0°$

Desaminogelatine			Gelatine		
c g/Liter	η_{sp}	η_{sp}/c	c g/Liter	η_{sp}	η_{sp}/c
9,0	0,533	0,0593	9,0	0,522	0,0580
4,5	0,268	0,0596	4,5	0,325	0,0722
2,25	0,139	0,0618	2,25	0,210	0,0933
1,12	0,084	0,0746	1,12	0,134	0,1099
0,56	0,051	0,0912	0,56	0,075	0,1230

Tabelle 6

Desaminogelatine und Gelatine in 0,05 n-NaOH. $T = 25{,}0°$. Verdünnung ebenso wie in Tab. 3 (mit Wasser)

Desaminogelatine			Gelatine		
c g/Liter	η_{sp}	η_{sp}/c	c g/Liter	η_{sp}	η_{sp}/c
9,0	0,635	0,0705	9,0	0,675	0,0751
4,5	0,356	0,0792	4,50	0,395	0,0878
2,25	0,200	0,0889	2,25	0,230	0,1021
1,12	0,112	0,1000	1,12	0,146	0,1303
0,56	0,062	0,1108	0,56	0,088	0,1572
0,28	0,042	0,1500	0,28	0,051	0,1821

(Die Erniedrigung der Viscosität kann durch den bei der Desaminierung erfolgten Abbau der Peptidketten erklärt werden.)

[9]) Vgl. E. Krüger, Z. physik. Chem. **109**, 438 (1924); J. R. Katz u. O. Gerngross, Kolloid-Z. **39**, 180 (1926); M. Frankel, Z. physik. Chem. **167**, 26 (1927); G. Boehm u. R. Signer, Helv. chim. Acta **14**, 1389 (1931); B. Jirgensons, J. prakt. Chem. [2] **160**, 21 (1942).

Bemerkenswert ist auch die Tatsache, daß Gelatine nur 9% Aminodicarbonsäuren enthält, also viel weniger als z. B. Albumin, Gliadin oder Casein. Die Viscositätszahlen der Desaminogelatine sind aber, wie es aus dem Vergleich der Tab. 3 und 6 ersichtlich ist, relativ hoch. Auch diese Tatsachen beweisen, daß die Viscosität der Desaminoproteine hauptsächlich vom Teilchengestalt abhängt.

Zusammenfassung

Serumalbumin, Serumglobulin, Gliadin und Gelatine wurden mit Natriumnitrit und Essigsäure behandelt und die Viscosität von Lösungen der gewonnenen Desaminoproteine wurde gemessen. Die Viscositätszahlen verschiedener Desaminoproteine wurden verglichen. Die Lösungen der desaminierten Sphäroproteine haben höhere Viscosität als die Lösungen der unveränderten Sphäroproteine, was von der Änderung der Teilchenform (Umwandlung in Linearproteine) bedingt ist. Die Viscosität der Lösungen eines desaminierten Linearproteins (Gelatine) ist dagegen etwas kleiner als die Viscosität des unveränderten Linearproteins. Die Viscosität von Lösungen der Desaminoproteine ist unabhängig von dem Carboxylgehalt des Proteins.

Aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium für Kunstseide der
I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Wolfen, Kreis Bitterfeld

Grundlagen einer viscosimetrischen Polymerisationsgradbestimmung und gestaltliche Verhältnisse der Polyamide in Lösung

Von **A. Matthes**

Mit 15 Abbildungen und einem Nomogramm

(Eingegangen am 14. Februar 1943)

Unter den Carothersschen Kondensationspolymeren beanspruchen die Polyamide seit einiger Zeit ein besonderes technisches Interesse. Die hauptsächlichen Vertreter dieser Stoffgruppe sind unter dem Namen Nylon und Perlon in der Industrie eingeführt. Vorliegende Untersuchung gilt speziell dem Perlon L. Diesem Polymeren der ε-Aminocapronsäure bzw. des ε-Caprolactams teilt man die lineare Struktur

$$H.[NH.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO]_P.OH$$

zu, wobei der Polymerisationsgrad P sehr groß ist und weit über 100 liegt[1]). Allerdings ist eine direkte Bestimmung dieser Teilchengröße, wofür praktisch nur die osmotische Methode in Frage kommt, bisher noch nicht durchgeführt worden, da alle bis jetzt bekannten Lösungsmittel des Perlons L zur Durchführung osmotischer Messungen wenig geeignet sind[2]). Damit

[1]) Dieses Polymere wird von der I. G. Farbenindustrie in Form von Seide, Fäden und Borsten unter dem Namen Perlon L in den Handel gebracht, wogegen das dem amerikanischen Nylon analoge Kondensat aus Adipinsäure und Hexamethylendiamin den Namen Perlon T führt.

[2]) Vgl. Staudinger und K. Jörder, J. prakt. Chem. [2] **160**, 176 (1942).

bestehen auch für die indirekte Methode der viscosimetrischen Polymerisationsgradbestimmung bislang keine gesicherten Grundlagen.

Wir haben versucht, hierin eine Änderung herbeizuführen, indem wir für die niederen Polymeren der ε-Aminocapronsäure auf die rein chemische Methode der Endgruppenbestimmung zurückgriffen. Allerdings bestand keinerlei Hoffnung, mit dieser Methode bis in das Gebiet der technisch wertvollen Polymeren selbst vorzudringen, da die Konzentration der Endgruppe dort so klein wird, daß sie sich einer genügend genauen Bestimmung entzieht. Immerhin müssen durch ein genaues Studium der Viscositäts-Teilchengrößenfunktion im niederen Gebiet Schlüsse auf deren Verlauf im höheren Gebiet gezogen werden können. Gelingt es, die damit vorgenommene Extrapolation auf ihre Zuverlässigkeit durch zusätzliche Momente zu kontrollieren, so wird dadurch die viscosimetrische Polymerisationsgradbestimmung der technischen Produkte zumindest einigermaßen fundiert und damit ein Fortschritt erzielt.

Eine solche Kontrolle konnte durchgeführt werden, und zwar mit Hilfe des Depolymerisationsverlaufes der Perlonprodukte[3]) im homogenen Medium von wäßriger Schwefelsäure. Der Gedanke, der dieser Kontrolle zugrunde gelegt wurde, besteht darin, daß von zwei in Frage kommenden Viscositäts-Teilchengrößenfunktionen diejenige als vorläufig gesichert betrachtet werden muß, bei deren Verwendung zur Polymerisationsgradberechnung ein sinnvoller Verlauf der Depolymerisation nachgewiesen werden kann, und diejenige verworfen werden muß, bei deren Verwendung zur Polymerisationsgradberechnung sich im Gegensatz dazu ein unverständlicher Verlauf der Depolymerisation zeigt.

Der Anwendung eines solchen Kriteriums könnte entgegen gehalten werden, daß beim Depolymerisationsvorgang Teilchengrößengemische entstehen, bei denen das Verhältnis von viscosimetrischem zu wahrem Polymerisationsgrad[4]), wie er durch Endgruppenbestimmung erhalten wird, eine Verschiebung er-

[3]) Vgl. Anm. 1.

[4]) Vgl. A. Matthes, Kolloid-Z. 98, 319 (1942), wo sich weitere Literaturangaben finden.

leidet. Diese mögliche Störquelle wurde dadurch ausgeschaltet, daß für die Endgruppenbestimmung und Viscosimetrierung bewußt keine umkrystallisierten Produkte Verwendung fanden, sondern stets das natürliche Polymerisat, dem lediglich nicht umgesetztes Lactam durch Extraktion entzogen war. Der Verteilungsgrad dieser bei Gegenwart von Wasser polymerisierten Produkte muß aller Voraussicht nach dem Verteilungsgrad eines Depolymerisates desselben Durchschnittspolymerisationsgrades so weit ähneln, daß eine praktische Differenz im Verhältnis des viscosimetrischen zum wahren Polymerisationsgrad nicht besteht. Die hier in Frage gezogene Viscositäts-Teilchengrößenfunktion bezieht sich also stets auf „natürliche", d. h. praktisch im Teilchengrößengleichgewicht befindliche Polymerisate. Übrigens bietet die Heranziehung der natürlichen Mischungen an Stelle der einheitlichen Produkte bei der Teilchengrößenmessung auch für den Praktiker, der es nur mit Mischungen zu tun hat, bestimmte Vorteile.

I. Die Aufstellung der Viscositäts-Teilchengrößenfunktion

1. Die Herstellung der niederpolymeren Polymerisate

Nach der herrschenden Vorstellung ist das Polyaminocapronsäuremolekül durch eine endständige Aminogruppe ausgezeichnet, durch deren quantitative Bestimmung es möglich sein muß, den Polymerisationsgrad zu berechnen. Hierfür gilt die Formel

$$P = \frac{\frac{1400}{p} - 18}{113},$$

wenn p den Prozentgehalt des Polymerisats an Aminostickstoff bedeutet. Für die Bestimmung des Aminostickstoffs steht die auf der Diazotierungsreaktion beruhende gasvolumetrische Methode von van Slyke zur Verfügung, die insofern günstige Bedingungen bietet, als die doppelte Menge des vorhandenen Aminostickstoffs in Gasform zur Messung kommt. Trotzdem besteht keine Aussicht, Polymerisate mit einem wesentlich höheren Polymerisationsgrad als 50 erfassen zu können, weil der Aminostickstoffgehalt dort unter $^1/_4$ % absinkt, wie folgende Reihe zeigt:

Polymerisationsgrad	% Aminostickstoff
1	10,69
2	5,74
3	3,92
4	2,98
5	2,40
10	1,219
20	0,615
30	0,411
40	0,309
50	0,247
100	0,124

Es ergab sich damit die Aufgabe, definierte Polymerisate vom Polymerisationsgrad unterhalb 50 herzustellen, die sich hinsichtlich ihrer Kettenlängenverteilung im inneren Gleichgewicht befinden. Hierfür wurde die Lactampolymerisation in Gegenwart von mehr oder weniger großen Wassermengen angewendet[5]) (10—300% auf Lactam berechnet), die bei Festhaltung des Wassers unter Druck in einigen Stunden zu einem Polymerisationsgleichgewicht führt. Das Reaktionsprodukt, das bei geringeren Wasserzugaben körnig, bei mittleren Zugaben als Brei, bei größeren Wasserzugaben z. T. als wäßrige Lösung anfiel, wurde mit Aceton angerührt, wobei aus der wäßrigen Phase weitere Substanz ausfiel, abgesaugt, getrocknet und im Soxhlet zur Entfernung der Lactamreste mit Aceton extrahiert, darauf endgültig getrocknet und im feinpulverisierten Zustande für die Untersuchung verwendet. Auf diese Weise wurden 12 Polymerisate steigender Teilchengröße hergestellt.

2. Die Ausführung der Endgruppenbestimmung

Die Aminostickstoffbestimmung nach van Slyke wurde in Form der Mikroausführung verwendet[6]). Es war jedoch eine Einstellung der Methode auf die hier speziell geltenden Verhältnisse notwendig. Infolge der ε-Ständigkeit der Aminogruppe mußte die Reaktionsdauer auf 2 Stunden verlängert werden. Größere Schwierigkeiten machte das Einbringen der Substanz in Lösung und die Aufrechterhaltung des gelösten Zustandes während der Diazotierungsreaktion. Anorganische

[5]) Franz. Pat. 860533.

[6]) Vgl. Hoppe-Seyler-Thierfelder, Physiologisch- und pathologisch-chemische Analyse 1924, S. 585.

und organische Säuren kamen als Lösungsmittel nicht in Frage, da die übermäßige Ansäuerung der Reaktionsflüssigkeit Zersetzung der Salpetrigsäurekomponente hervorruft. Auch das für Perlon sehr gebräuchliche Lösungsmittel m-Kresol war hier unbrauchbar, da es mit der Diazotierungsflüssigkeit reagiert. Wir benutzten als Lösungsmittel für die Polymerisate eine 70%-ige wäßrige Lösung von Chloralhydrat. Um das Ausflocken der Substanz bei der Vermischung mit der Diazotierungsflüssigkeit zu verhindern, gaben wir der Kaliumnitritlösung einen Chloralhydratzusatz. Sie bestand aus

49% Chloralhydrat, 21% Wasser, 30% Kaliumnitrit.

Durch entsprechenden Substanzeinsatz hielten wir die entwickelte Stickstoffmenge auf 1,0—1,3 ccm. Da der Blindwert infolge der langen Schüttelzeit ungefähr 0,60 ccm betrug, wurde die Kapazität des Apparates, die 2 ccm beträgt, dabei annähernd ausgenutzt.

Das Resultat der einzelnen van Slyke-Bestimmung setzt sich aus der Differenz von Rohwert und Blindwert zusammen. Da in einem solchen Fall im Resultat sich die Streuungen von Rohwert und Blindwert nach der Wurzel aus der Fehlerquadratsumme der Komponenten[7]) addieren, ist die Genauigkeit der einzelnen Bestimmung nicht sehr hoch. Zur Erreichung zuverlässiger Werte für das einzelne Polymerisat nahmen wir deshalb durchschnittlich 16 van Slyke-Bestimmungen vor.

Die an den Polymerisaten 1—12 erhaltenen Aminostickstoffgehalte, sowie die aus ihnen errechneten Polymerisationsgrade, sind in Tab. 1 aufgeführt. Die Polymerisationsgrade umfassen das Teilchengrößengebiet $P = 3{,}5$ bis $P = 43{,}5$.

3. Die viscosimetrischen Messungen in konzentrierter Schwefelsäure

Wir haben uns für die normale viscosimetrische Charakterisierung der Polyaminocapronsäure ganz auf reine Schwefelsäure als Lösungsmittel eingestellt, da dieses Polyamidlösungsmittel immer in gleicher Qualität beschaffbar ist. Dieses

[7]) Vgl. Küster-Thiel, Logarithm. Rechentafeln 1940, S. 188.

Tabelle 1

Polymerisat Nr.	Amino-stickstoff %	Polymerisationsgrad P	Rel. Viscosität in reiner Schwefelsäure (1 g in 100 ccm)	Viscositäts-kennzahl $[\eta]$
1	3,35	3,53	1,063	0,062
2	2,70	4,43	1,071	0,070
3	1,96	5,40	1,107	0,104
4	1,47	8,29	1,105	0,102
5	1,60	7,56	1,105	0,102
6	1,06	10,2	1,150	0,145
7	0,74	16,5	1,172	0,165
8	0,84	14,6	1,198	0,189
9	0,54	21,0	1,247	0,239
10	0,318	38,9	1,329	0,306
11	0,306	40,4	1,361	0,333
12	0,284	43,5	1,366	0,337

Moment ist insofern sehr wichtig, als z. B. beim gern benutzten m-Kresol die absoluten als auch relativen Viscositäten bei einer kleinen Zunahme des Wassergehaltes des m-Kresols sich stark verändern. Die abbauende Wirkung reiner Schwefelsäure bei Zimmertemperatur auf Polyaminocapronsäure ist so gering, daß man nach 24 Stunden eine leichte Erniedrigung der Viscosität der Lösung eben feststellen kann. Reine Schwefelsäure ist gegenüber Polyamiden nicht die aggressive Substanz, als die wir sie sonst kennen. Sie kann wegen des paraffinischen Charakters der Substanz weder ihre wasserentziehenden Eigenschaften, noch wegen der Abwesenheit von Wasser ihre hydrolytischen Eigenschaften entfalten.

Die Viscositätskennzahlen der Polyaminocapronsäure in reiner Schwefelsäure sind fast eben dieselben wie in m-Kresol. Auch die Viscositätskonzentrationskurve ist in beiden Lösungsmitteln sehr ähnlich. Wir stellten fest, daß bei Schwefelsäure in allen Polymerisationsstufen die Viscositätskonzentrationsformel

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \left(1 + \frac{[\eta]}{2}\, c\right)^2$$

sehr gut brauchbar ist. Hierbei ist die Konzentration c in Gramm pro 100 ccm gemessen und $[\eta]$ der als Grundviscosität[8])

[8]) Vgl. A. Matthes, Angew. Chem. **54**, 567 (1941). Für die Grundviscosität bzw. Viscositätskennzahl gilt im Vergleich mit der Staudingerschen Viscositätszahl $[\eta] = 10 \cdot Z_\eta$.

oder Viscositätskennzahl bezeichnete Richtungstangens im Punkte $c = 0$ der Viscositätskonzentrationskurve. Mißt man die Lösungen bei $c = 1$, so ergibt sich aus der anfallenden relativen Viscosität η/η_0 die Viscositätskennzahl nach der Formel

$$[\eta] = 2\left(\sqrt[2]{\frac{\eta}{\eta_0}} - 1\right).$$

Unsere 12 Polymerisate wurden in solchen 1 vol-%-igen Lösungen im Ubbelohde-Viscosimeter mit hängendem Niveau gemessen und die Viscositätskennzahlen in der angegebenen Weise berechnet. Die Resultate sind in Tab. 1 aufgeführt und in Abb. 1 in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad dargestellt.

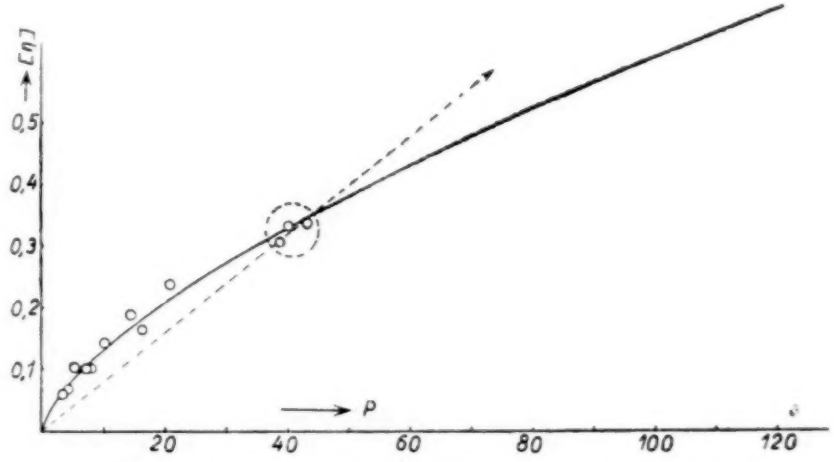


Abb. 1. Viscositätskennzahl (konz. H_2SO_4) und Polymerisationsgrad

4. Die viscosimetrischen Messungen in 40%-iger Schwefelsäure

Zum Zwecke des geplanten Hydrolyseversuchs am Perlon L war es notwendig, zusätzlich die Beziehung zwischen Viscositätskennzahl und Polymerisationsgrad der Homologenreihe in 40%-iger Schwefelsäure zu ermitteln. Die viscosimetrische Ausmessung der Polymerisate wurde wieder in 1 vol-%-igen Lösungen vorgenommen und dabei berücksichtigt, daß im Gegensatz zu den Lösungen in konz. Schwefelsäure die Viscositätskonzentrationsformel der Polymerisate hier durch den Ausdruck

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \left(1 + \frac{[\eta]}{6} \cdot c\right)^6$$

wiedergegeben wird, so daß sich die Viscositätskennzahl $[\eta']$ aus der Messung in 1 vol.-%-iger Lösung nach

$$[\eta'] = 6\left(\sqrt[6]{\frac{\eta}{\eta_0}} - 1\right)$$

errechnet. Die Resultate sind in Tab. 2 aufgeführt und in Abb. 2 in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad dargestellt.

Tabelle 2

Polymerisat Nr.	Polymerisationsgrad P	Rel. Viscosität in 40%-iger Schwefelsäure (1 g in 100 ccm)	Viscositätskennzahl $[\eta']$
1	3,53	1,050	0,049
2	4,43	1,052	0,051
3	5,40	1,076	0,074
4	8,29	1,072	0,080
5	7,56	1,081	0,078
6	10,2	1,105	0,101
7	16,5	1,110	0,105
8	14,6	1,109	0,104
9	21,0	1,144	0,136
10	38,9	1,176	0,164
11	40,4	1,193	0,179
12	43,5	1,195	0,181

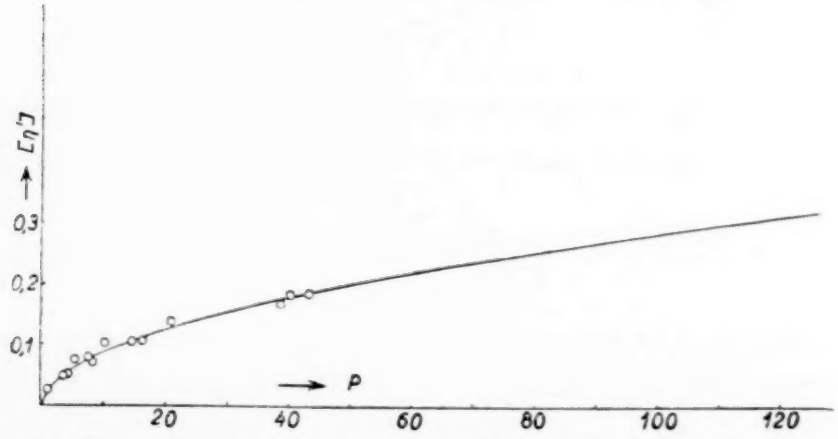


Abb. 2. Viscositätskennzahl (40%-ige H_2SO_4) und Polymerisationsgrad

5. Auswertung

Aus der Darstellung der Viscositätskennzahlen $[\eta]$ und $[\eta']$ in Abb. 1 und 2 geht hervor, daß die Beziehung zu den durch Endgruppenbestimmung ermittelten Polymerisationsgraden nicht wiedergegeben wird durch eine Proportionalität, also eine durch

den Nullpunkt gehende Gerade, sondern in beiden Fällen durch eine vom Nullpunkt ausgehende gekrümmte „adsorptionsisothermenähnliche“ Kurve. Versucht man, diesen Verlauf durch einen mathematischen Ausdruck wiederzugeben, so findet man eine den Umständen nach ziemlich gute Übereinstimmung mit der Potenzfunktion

$$[\eta] = K \,.\, P^{\alpha} \quad \text{bzw.} \quad [\eta'] = K' \,.\, P^{\alpha'},$$

wo K bzw. K' einen konstanten Faktor, α bzw. α' einen konstanten Exponenten bedeutet. Durch Logarithmierung dieser Ausdrücke entsteht

$$\log [\eta] = \alpha . \log P + \log K$$

bzw.

$$\log [\eta'] = \alpha' \log P + \log K' .$$

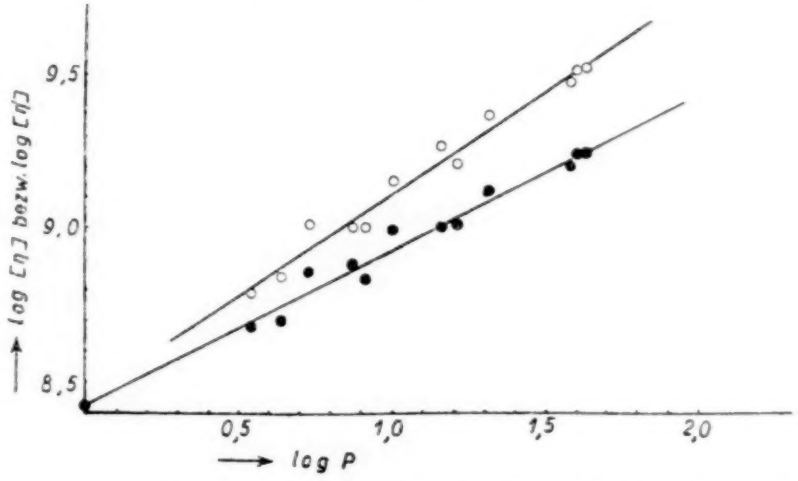


Abb. 3. Logarithmische Darstellung von $[\eta]$ bzw. $[\eta']$ und P

Das ist eine lineare Gleichung zwischen $\log [\eta]$ und $\log P$ bzw. $\log [\eta']$ und $\log P$, d. h. die logarithmische Darstellung der Beziehung muß in beiden Fällen eine Gerade liefern, was man in Abb. 3 hinreichend bestätigt findet. An Anbetracht der langwierigen Versuchsarbeit der Endgruppenbestimmung haben wir die verständlicherweise etwas streuenden Punkte der logarithmischen Darstellung nach der Methode der kleinsten Quadrate ausgewertet.

Die Auswertung ergab als zahlenmäßige Funktion größter Anpassung für die jeweilig vorhandenen 12 Punkte:

beim Lösungsmittel konz. Schwefelsäure

$$(1)\qquad \begin{cases} \log[\eta] = 0{,}668 \cdot \log P - 1{,}55160, \\ \text{bzw.} \quad [\eta] = 0{,}0281 \cdot P^{0{,}668}, \\ \text{oder} \quad P = 211 \cdot [\eta]^{1{,}500}; \end{cases}$$

beim Lösungsmittel 40%-ige Schwefelsäure

$$(2)\qquad \begin{cases} \log[\eta'] = 0{,}510 \log P - 1{,}57187, \\ \text{bzw.} \quad [\eta'] = 0{,}0268 \cdot P^{0{,}510}, \\ \text{oder} \quad P = 1210 \cdot [\eta']^{1{,}961}. \end{cases}$$

Die in den Abb. 1, 2 und 3 vorhandenen ausgezogenen Kurven und Geraden sind nicht nach Abschätzung eingezeichnet, sondern nach der jeweilig in Frage kommenden Formel der obigen Zusammenstellung konstruiert. Aus der erreichten Erfassung der experimentellen Punkte ist damit gleichzeitig das Maß der Brauchbarkeit der formelmäßigen Darstellung zu ersehen.

6. Die Beziehung zwischen $[\eta]$ und $[\eta']$

Zieht man die beiden Gleichungen (1) und (2) zusammen, indem man die Variable P eliminiert, so erhält man für die Beziehung der Viscositätskennzahl in 40%-iger Schwefelsäure zur Viscositätskennzahl in konz. Schwefelsäure die neue Gleichung

$$(3)\qquad \begin{cases} [\eta'] = 0{,}4106 \cdot [\eta]^{0{,}764} \\ \text{bzw.} \quad \log[\eta'] = 0{,}764 \log[\eta] - 0{,}38656. \end{cases}$$

Es ist dies dieselbe Formel, auf die man stößt, wenn man, unabhängig von den vorgenommenen Polymerisationsgradbestimmungen nach der Endgruppenmethode, die korrespondierenden $[\eta]$- und $[\eta']$-Werte der polymerhomologen Reihe in direkte Beziehung setzt und ihre Logarithmen nach der Methode der kleinsten Quadrate auswertet. Gleichung (3) würde also auch gelten, wenn unsere Endgruppenbestimmungen mangelhaft wären, da sich die Formel ausschließlich auf die Viscositätsmessungen in konz. und 40%-iger Schwefelsäure stützt. Aus der logarithmischen Darstellung in Abb. 3a ist die recht befriedigende $[\eta]$, $[\eta']$-Beziehung, welche durch die eingezeichnete Gerade wiedergegeben wird, zu erkennen. Daraus geht hervor,

daß die Streuungen in den beiden vorher behandelten $[\eta]$, P- und $[\eta']$, P-Beziehungen hauptsächlich auf die Endgruppenbestimmung und weniger auf die Viscositätsmessungen zurückzuführen sind.

Die Verläßlichkeit der Gleichung (3), die lediglich durch Viscosimetrierung unserer 12 niederpolymeren Substanzen erhalten wurde, läßt sich prüfen, indem man an beliebigen, auch

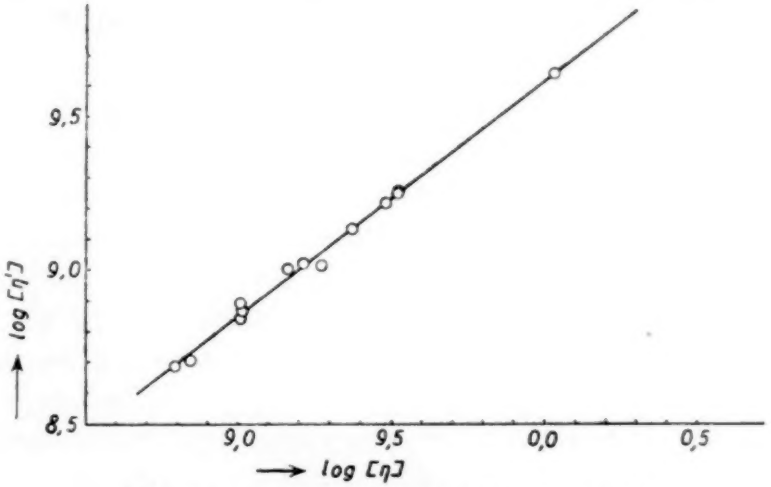


Abb. 3a. Beziehung zwischen $[\eta]$ und $[\eta']$

hochpolymeren Perlon-L-Homologen die Viscositätskennzahlen in konz. und verdünnter Schwefelsäure bestimmt, und das Verhältnis beider nach Gleichung (3) nachkontrolliert. So fanden wir z. B. experimentell an technischem Perlon L:

in konz. Schwefelsäure

$$[\eta] = 1{,}0826, \quad \left(\frac{\eta}{\eta_0} = 2{,}3756\right),$$

in 40%-iger Schwefelsäure

$$[\eta'] = 0{,}4367, \quad \left(\frac{\eta}{\eta_0} = 1{,}5243\right),$$

während nach Formel (3) zu einem

$$[\eta] = 1{,}0826 \quad \text{ein} \quad [\eta'] = 0{,}4364$$

gehört. Infolge dieser starken Annäherung liegt in Abb. 3a der Punkt für technisches Perlon L vollständig auf der konstruierten Geraden. Die Übereinstimmung zwischen Formel und Befund ist damit auch im hochpolymeren Gebiet ganz vorzüglich.

7. Diskussion

H. Staudinger und K. Jörder[2]) haben für Polyamide ganz allgemein folgende Viscositäts-Teilchengrößenfunktion aufgestellt, die sie auf Nylon und Perlon anwenden:

$$[\eta] = 1{,}2 \cdot 10^{-3} \cdot N,$$

wo N die Kettengliederzahl bedeutet. In Polymerisationsgraden ausgedrückt, nimmt diese Formel für die erwähnten beiden Polyamide die Gestalt

$$[\eta] = 0{,}0084 \cdot P \quad \text{bzw.} \quad P = 119{,}1 \cdot [\eta]$$

an. Sie ist für die viscosimetrische Bestimmung in m-Kresol gedacht. Die beiden Autoren haben an Homologen des Nylons oder Perlons keine direkten Polymerisationsgradbestimmungen vorgenommen, da für die osmotische Methode hier mindestens Chloroformlöslichkeit notwendig ist und chloroformlösliche Produkte dort nicht zu finden waren. Sie untersuchten dafür vier chloroformlösliche Polymerhomologe der Diisobutyl-hexamethylendiamin-sebacinsäure osmotisch und viscosimetrisch, die nach ihrer Kettengliederzahl einem Polyaminocapronsäurepolymerisationsgrad von 40,4, 43,1, 48,7 und 50,3 entsprachen. Es wurde also hier mit der osmotischen Methode nur unwesentlich weiter ins höhere Teilchengrößengebiet der Polyamide vorgestoßen, als wir mit der Endgruppenmethode realisieren konnten. Dabei wurde die Gültigkeit des sogenannten „Viscositätsgesetzes“ praktisch vorausgesetzt, denn das geprüfte kleine Teilchengrößenintervall erlaubt keine Entscheidung darüber, ob die Proportionalitätsbeziehung tatsächlich gültig ist. Die solcherweise erschlossene und durch vergleichende Viscositätsmessung auf m-Kresol umgerechnete $K_{\text{äqu.}}$-Konstante liefert für ein Perlon L der relativen Viscosität 2,37 bzw. der Viscositätskennzahl 1,08, einen errechneten Polymerisationsgrad von 129.

Da die Viscositätskennzahlen beim Perlon L in m-Kresol und konz. Schwefelsäure nur sehr wenig verschieden sind, können wir unsere für konz. Schwefelsäure ermittelte Potenzformel der Proportionalformel von H. Staudinger direkt gegenüberstellen. Aus dieser Potenzformel errechnet sich für dasselbe Perlon L ein Polymerisationsgrad von 238. Nach unseren Untersuchungen

kommt also für das technische Perlon eine fast doppelt so hohe Teilchengröße in Betracht, wie nach der anders gearteten Auswertung H. Staudingers.

Während einerseits die beiden gegenübergestellten Viscositäts-Teilchengrößenfunktionen mit wachsender Viscositätskennzahl zu immer größeren Unterschieden in der Polymerisationsgradbestimmung führen, gibt es interessanterweise ein Teilchengrößengebiet, in dem die beiden Berechnungsweisen praktisch dasselbe Ergebnis liefern. Es ist dies dasjenige vom Polymerisationsgrad reichlich 40, wo also sowohl von H. Staudinger als auch von uns direkte Polymerisationsgradbestimmungen vorliegen. Wenn wir uns nämlich bei unseren Endgruppenbestimmungen auf die Polymerisate 10, 11 und 12 beschränkt hätten, die Polymerisationsgrade von 40—43 gegeben haben, so würden wir bei Annahme der Gültigkeit des Proportionalitätsgesetzes zu der Viscositäts-Teilchengrößenfunktion

$$[\eta] = 0{,}00795 \,.\, P$$

gekommen sein. In Abb. 1 ist dies durch den gestrichelten Kreis und den gestrichelten Strahl angedeutet. Die kleine Differenz in der Konstanten von rund 5% mit H. Staudinger könnte durch die bei ihm und uns verschiedene Methodik der Viscositätskennzahlermittlung voll und ganz erklärt werden.

Die Tatsache, daß wir, soweit wir das von H. Staudinger untersuchte Teilchengrößenintervall berühren, nach der Endgruppenmethode zu praktisch denselben Polymerisationsgraden kommen wie H. Staudinger nach der osmotischen Methode, macht offenbar wahrscheinlich, daß die rein experimentellen Feststellungen auf beiden Seiten einigermaßen richtig sind. Damit wird gleichzeitig die Vertrauenswürdigkeit unserer übrigen Bestimmungen, die auf einen krummlinigen Gang der Viscositäts-Teilchengrößenfunktion hinweisen, unterstrichen. Ferner wird durch die nahe beieinander liegenden Resultate der osmotischen Methode und der Endgruppenmethode auf eine Unverzweigtheit der Polymerisate hingewiesen.

Man kann nun noch eine Überlegung anstellen, welche die Wahrscheinlichkeit, daß das Proportionalitätsgesetz für die betrachteten Polyamide Gültigkeit hat, stark herabsetzt. Angenommen, dieses Gesetz hätte hier Geltung, dann sollte es nicht

nur für konz. Schwefelsäure, sondern auch für 40%-ige Schwefelsäure Geltung haben. In diesem Falle müßte aber das Verhältnis von $[\eta]$ und $[\eta']$ über das gesamte Teilchengrößengebiet hinweg konstant sein. Das ist mit Sicherheit nicht der Fall, vielmehr ist die Beziehung zwischen beiden Größen eine Potenzfunktion, wie Gleichung (3) anzeigt. Diese Gleichung ist unabhängig von den Resultaten der Endgruppenbestimmung, und nicht nur bis zum Polymerisationsgrad 43, sondern bis zum technischen Perlon L hinauf experimentell durch Viscositätsmessungen gestützt. Es tritt also niemals so etwas wie eine Proportionalität von $[\eta]$ und $[\eta']$ auf. Daraus geht hervor, daß für mindestens eines der beiden Lösungsmittel das Proportionalitätsgesetz als Viscositäts-Teilchengrößenfunktion nicht gilt, womit die Aussicht, daß es auch nur in einem Falle gilt, offenbar sehr stark gemindert erscheint.

Wir suchen die Entscheidung über die Richtigkeit der beiden gegenübergestellten Vicositäts-Teilchengrößenfunktionen nun durch das erwähnte neuartige Kriterium der Depolymerisationskinetik zum Abschluß zu bringen.

II. Die Kontrolle durch die Depolymerisationskinetik des Perlon L

1. Die Reaktionskinetik einer Depolymerisationsreaktion erster Ordnung

Die Beständigkeit der Polyamidmoleküle in 40%-iger Schwefelsäure ist geringer als in konz. Schwefelsäure. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Wasser führt die starke Säure zu einer Aufspaltung der Amidbindungen. Immerhin ist bei Zimmertemperatur die Hydrolysegeschwindigkeit verhältnismäßig gering, so daß man Viscositätsmessungen in dieser wäßrigen Säure bequem und genau ausführen kann. Mit steigender Temperatur nimmt aber die Spaltungsgeschwindigkeit erheblich zu, so daß z. B. bei 50° die Teilchengröße von technischem Perlon L innerhalb 5 Stunden auf ungefähr die Hälfte absinkt. Da Abkühlung einer solchen hydrolysierenden Lösung auf Zimmertemperatur den Abbau stark verlangsamt, kann man den Depolymerisationsverlauf sehr bequem viscosimetrisch verfolgen und, falls die Grundlagen einer viscosimetrischen Polymerisationsgradbestimmung für die betreffende Säure vorhanden

sind, den Gang des Durchschnittspolymerisationsgrades mit fortschreitender Reaktionszeit genau festlegen.

Das Maß für einen solchen Polyamidabbau ist offenbar in erster Linie die Zahl der in der Zeiteinheit aufgespaltenen Amidgruppen. Versucht man auf dieser Grundlage sich Rechenschaft darüber zu geben, welcher Verlauf für einen Abbau von Kettenmolekülen im homogenen Medium in Betracht kommen muß, so erweist sich der Polymerisationsgradbegriff hierzu recht unhandlich. Zweckmäßig bedient man sich dabei des Begriffs des Spaltungsgrades[9]).

Denkt man sich ein Kettenmolekül vom Polymerisationsgrad P_0 durch n Bruchstellen in $(n+1)$ Moleküle vom Polymerisationsgrad P gespalten, so gilt

$$P = \frac{P_0}{n+1} \quad \text{oder} \quad n = \frac{P_0}{P} - 1 .$$

Die Zahl der Bruchstellen, die bei dieser Spaltung anteilmäßig auf einen Kettenbaustein (Grundmolekül) entfallen, beträgt dann offenbar

$$\frac{n}{P_0} = \left(\frac{1}{P} - \frac{1}{P_0}\right) .$$

Diesen Betrag der anteilmäßig oder stöchiometrisch auf ein Grundmol der Substanz entfallenden Bruchstellen

$$\left(\frac{1}{P} - \frac{1}{P_0}\right)$$

nennt man den Spaltungsgradzuwachs und die den Anfangs- und Endzustand charakterisierenden Größen

$$\left(\frac{1}{P_0}\right) \quad \text{und} \quad \left(\frac{1}{P}\right)$$

die Spaltungsgrade S_0 und S der betreffenden Substanzen. Allgemein ist also der jeweilige Spaltungsgrad gleich dem jeweiligen reziproken Polymerisationsgrad:

$$S = \frac{1}{P} ,$$

und bei irgendeiner Depolymerisation von P_0 auf P ist die Zahl der auf das Grundmol berechneten neu gebildeten Bruchstellen stets gleich der Differenz der Spaltungsgrade

[9]) Vgl. A. Matthes, Kolloid-Z. 98, 319 (1942) ff.

$$S - S_0 = \frac{1}{P} - \frac{1}{P_0},$$

unabhängig davon, welchen Gang die Depolymerisation nimmt, also z. B. unabhängig davon, ob sie mit gleichbleibender, anwachsender oder abfallender Geschwindigkeit verläuft. Wir haben damit in dem Spaltungsgradzuwachs $\left(\frac{1}{P} - \frac{1}{P_0}\right)$ ein Mittel an der Hand, Polymerisationsgradabstände im Bruchstellenmaß richtig zu vergleichen. Aus dem hier zum besseren Verständnis beigefügten „Nomogramm zum Vergleich von Polymerisationsgradabständen", das für das früher behandelte Beispiel der Cellulose[9]) konstruiert wurde, aber allgemein verwendbar ist, ersieht man z. B., daß die Polymerisationsgradabstände 250 → 200, 500 → 367, 1000 → 500, 5000 → 750, sowie ∞ → 1000 bruchstellenmäßig gleichwertig sind, indem der betreffende Übergang in jedem Falle dem gleichen Spaltungsgradzuwachs von 0,001 entspricht.

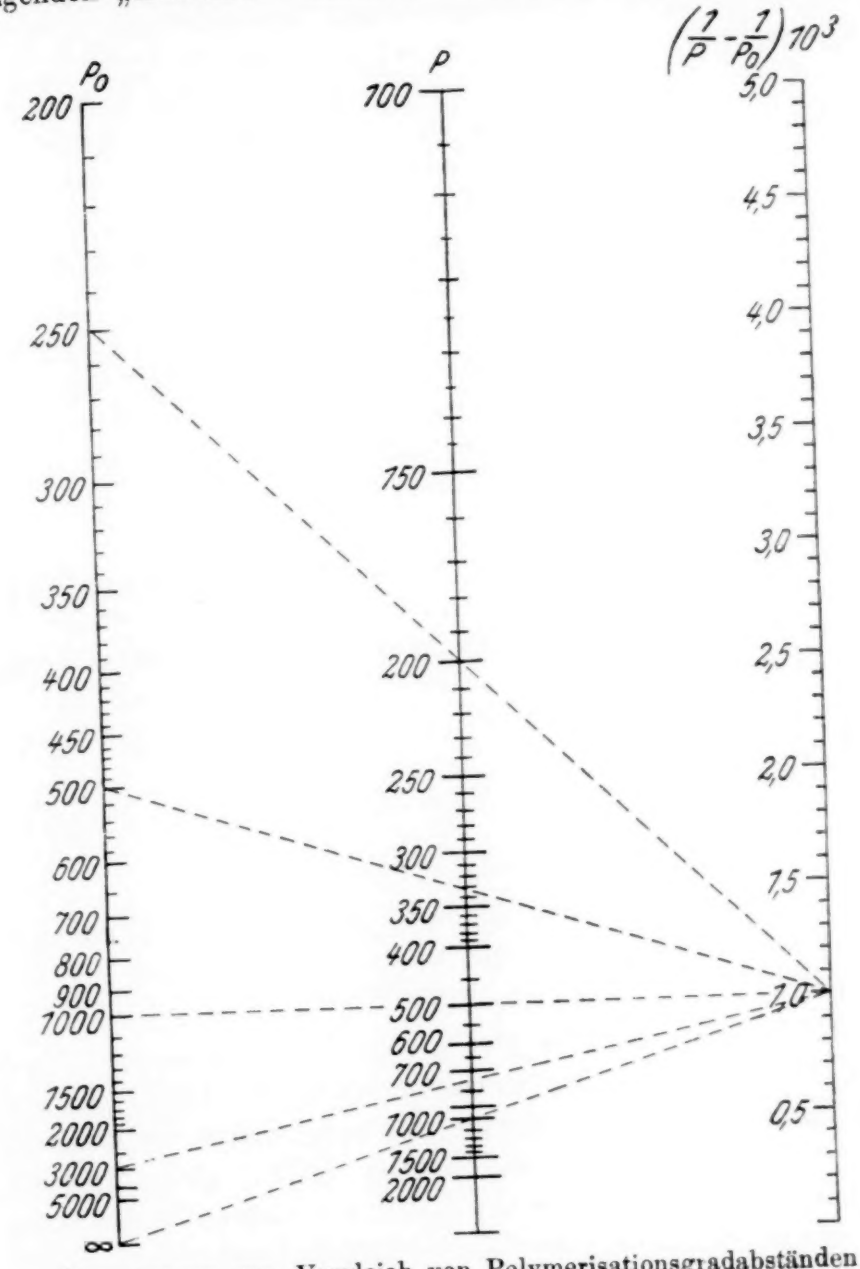
Der Spaltungsgrad S eines Kettenmoleküls kann zwischen den Grenzen Null und Eins variieren. $S = 0$ bedeutet eine über alle Maßen hohe Teilchengröße. $S = 1$ wird erreicht, wenn die Aufspaltung restlos bis zum Grundbaustein vorgedrungen ist. Die Differenz $(1 - S)$ stellt damit stets das Maß für die noch vorhandenen spaltbaren Bindungen dar.

Da bei der Hydrolyse des Perlons L in beispielsweise 1 vol.-%-iger Substanzlösung in 40%-iger Schwefelsäure sowohl die Säure- als auch die Wasserkonzentration wegen des geringen Stoffumsatzes praktisch konstant bleiben, muß die Spaltungsgeschwindigkeit, worunter man in sinngemäßer Anwendung der vorangehenden Ausführungen den Differentialquotienten des Spaltungsgrades nach der Zeit versteht, allein von der jeweilig noch vorhandenen Anzahl spaltbarer Bindungen abhängen und dieser Größe $(1 - S)$ proportional sein:

$$\frac{dS}{dt} = k(1 - S).$$

Gleiche Zugänglichkeit und gleiche Bruchfestigkeit sämtlicher Bindungen wird dabei vorausgesetzt. Eine andere Annahme kann bei dem vorliegenden Bau des Makromoleküls kaum ernstlich in Betracht gezogen werden, auch deshalb nicht, weil bei einem solchen Kettensprengungsvorgang, der sich am

besten mit einem ortsmäßig nach den Regeln des Zufalls erfolgenden „Anbohren“ durch anrennende Moleküle bzw. Ionen



Nomogramm zum Vergleich von Polymerisationsgradabständen

vergleichen läßt, der übrige Kettenteil außerhalb der Wirkungssphäre eines monomolekularen Teilchens liegt.

Die hier vertretene Unabhängigkeit des Bruchvorganges von der Größe des betroffenen Kettenmoleküls und der Lage

der Bindung widerspricht nicht der oft erwähnten Beobachtung von der „größeren Empfindlichkeit" der größeren Moleküle. Abgesehen davon, daß dieses Moment nicht im Polymerisationsgradmaß, sondern nur im Bruchstellenmaß, d. h. Spaltungsgradmaß beurteilt werden kann, was bei solchen Abschätzungen wohl meistens außer acht gelassen wurde, ist unserer Formulierung gleichbedeutend damit, daß der doppelten Kettenlänge die doppelte Empfindlichkeit zukommt, weil sie durch die doppelte Anzahl von Bindungen die doppelte Aussicht auf einen erfolgenden Bruch hat.

Aus unserer Geschwindigkeitsgleichung, die formal übereinstimmt mit derjenigen einer Reaktion erster Ordnung, folgt durch Integration für den Gang des Spaltungsgrades S mit fortschreitender Depolymerisationszeit t die Gleichung

$$\ln \frac{1 - S_0}{1 - S} = k t .$$

Es muß für die Depolymerisation des Perlons in homogener Säurelösung und bei gleichbleibender Temperatur die Gültigkeit einer solchen Gleichung gefordert werden, welche Gültigkeit man in der Weise untersucht, daß man aus den ermittelten Polymerisationsgraden und Reaktionszeiten die Beträge $\frac{\ln \frac{1 - S_0}{1 - S}}{t} = k$ berechnet und auf ihre Übereinstimmung prüft.

3. Die Hydrolyse des Perlons L

Für die Umrechnung der beim Hydrolyseversuch anfallenden Viscositätskennzahlen gilt unsere Formel (2):

$$[\eta'] = 0{,}0268 \, . \, P^{0{,}510} .$$

Die Gleichung ergibt für $P = 1$, also für die monomolekulare ε-Aminocapronsäure, die Viscositätskennzahl 0,0268. In der Tat fanden wir durch direkte Messung dieser Substanz in 40%-iger Schwefelsäure den Betrag 0,0265, woraus hervorgeht, daß auch das erste Glied der polymerhomologen Reihe sich der aufgestellten Viscositäts-Teilchenbeziehung fügt. Dieser Befund erscheint für die Auswertung unseres Hydrolyseversuchs insofern von Bedeutung, als wir daraus schließen können, daß auch ein bei fortgeschrittener Hydrolyse auftauchender Gehalt der Polymerisate an ε-Aminocapronsäure unsere Berechnungen nicht stören wird.

Will man im Hinblick auf die bei der konz. Schwefelsäure in einem bestimmten Teilchengrößengebiet beobachtete Überschneidung mit den experimentellen Versuchsergebnissen H. Staudingers analog wie dort aus den Daten der Polymerisate 10, 11 und 12 eine Proportionalformel für 40%-ige Schwefelsäure als Lösungsmittel aufstellen, so kommt man auf den Ausdruck

$$[\eta] = 0{,}00427 \,.\, P \,.$$

Diese Beziehung müssen wir bei der Auswertung des Hydrolyseversuchs der Gleichung (2) gegenüberstellen, wenn wir die Entscheidung über die Gültigkeit der Potenzformel und der Proportionalformel fällen wollen.

Für das Studium des Depolymerisationsvorganges wurde technisches Perlon L in Faserform in 40%-iger Schwefelsäure gelöst, so daß eine 1 vol.-%-ige Lösung entstand, und in einer gut verschlossenen Flasche in einem Flüssigkeitsthermostaten auf eine Temperatur von 50° gesetzt. Sobald die Temperatur sich eingestellt hatte, wurde die erste Probe entnommen, abgekühlt und bei 20° auf Viscosität geprüft. Diese erste Messung gilt als Ausgangspunkt des Versuchs. Die Probeentnahme zwecks Viscositätsprüfung wurde in geeigneten Abständen wiederholt, wobei die gesamte Beobachtungszeit sich auf 8 Tage erstreckte. Die Resultate der Beobachtungen finden sich in den ersten drei Kolumnen der Tab. 3.

Tabelle 3

Beobachtungsdaten			Auswertung bei Berechnung von P nach Proportionalformel			Auswertung bei Berechnung von P nach Potenzformel		
Reaktionszeit (Stdn.)	Rel. Viscosit. in 40%-iger Schwefels. 1 g in 100 ccm	Viscositätskennzahl $[\eta]$	Polymerisationsgrad P	Spaltungsgrad $S \cdot 10^3$	Depolymerisationskonst. $k \cdot 10^4$	Polymerisationsgrad P	Spaltungsgrad $S \cdot 10^3$	Depolymerisationskonst. $k \cdot 10^4$
—	1,499	0.419	98,1	10,2	—	219,2	4,56	—
5,5	1,319	0,284	66,5	15,0	8,8	102.2	9,79	9,6
16,75	1,205	0,189	44,4	22,5	7,5	46,3	21,61	10,3
40,75	1,138	0.131	30,7	32,6	5,6	22,4	44,60	10,1
64,75	1,112	0,107	25,0	40,0	4,7	15,0	66,58	9,9
87,75	1,097	0,093	21,8	45,9	4,2	11,5	87,18	9,9
113,5	1,086	0,083	19,6	51,2	3,7	9,27	107,90	9,9
136,75	1,080	0,077	18,1	55,2	3,4	7,98	125,4	9,5
160,75	1,073	0,071	16.6	60,1	3,2	6,75	148,2	9,7
184,75	1,069	0,067	15,7	63,8	3,0	6,01	166,4	9,6

In der Literatur wurde die Wiedergabe von Depolymerisationsvorgängen an Hochpolymeren bisher fast ausschließlich durch Darstellung des zeitlichen Verlaufs des Polymerisationsgrades vorgenommen. Hierbei entsteht stets ein ähnliches und wenig charakteristisches Bild wie in Abb. 4, wo wir den Verlauf der Viscositätskennzahl mit der Hydrolysierzeit wiedergegeben haben. Der Fernerstehende ist hier leicht geneigt, dem maximalen Krümmungsgebiet der Kurve eine besondere Bedeutung beizumessen, was ganz unbegründet ist, da diese starke Krümmung lediglich durch eine hyperbolische Verzerrung des hier notwendigen Maßstabes zustande kommt, als welcher bei der Depolymerisation eben die Bruchstellenzahl bzw. der Spaltungsgrad zu gelten hat.

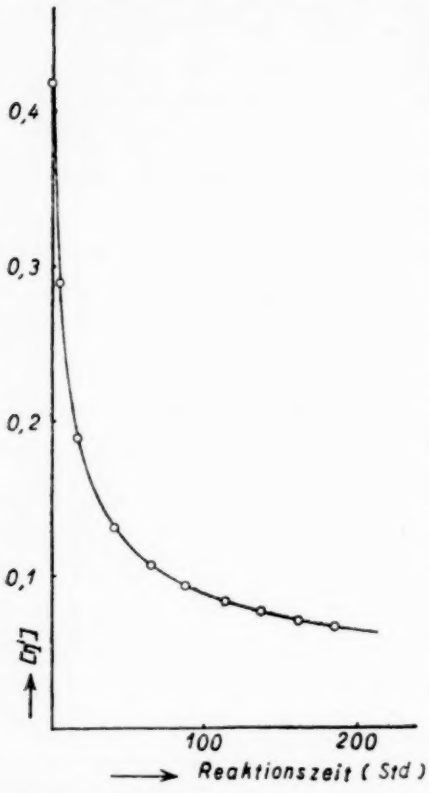


Abb. 4. Verlauf von $[\eta']$ bei der Hydrolyse

Bei der Aufgabe, das Versuchsergebnis nach zwei verschiedenen Polymerisationsgradberechnungen darzustellen, einmal mit Hilfe der Proportionalformel, das andere Mal mit Hilfe der Potenzformel, verzichten wir deshalb auf eine besondere Wiedergabe im Polymerisationsgradmaß und stellen das Resultat sogleich in dem dazu reziproken Spaltungsgradmaß dar. Dies ist in Abb. 5 geschehen. Die aufsteigenden Kurven veranschaulichen das Anwachsen der Bruchstellenzahl im Depolymerisat mit fortschreitender Zeit, wenn für die Polymerisationsgradberechnung nacheinander die beiden verschiedenen Formeln benutzt werden. In dem einen Falle (nach Proportionalformel) beobachten wir eine starke Richtungsveränderung der Kurve mit zunehmender Zeit, im anderen Falle (nach Potenzformel) nur eine schwache Abweichung vom linearen Verlauf. Die Bruchgeschwindigkeit der Reaktion erleidet also unter Vor-

aussetzung der Gültigkeit der Proportionalformel mit zunehmender Zeit eine starke Veränderung (auf weniger als den 5. Teil), unter der Voraussetzung der Gültigkeit der Potenzformel nur eine schwächere Verminderung, von der man vielleicht hoffen kann, daß sie die durch die allgemeine Abnahme der Zahl der spaltbaren Bindungen rechnerisch begründete Verminderung der Bruchgeschwindigkeit nicht überschreitet, die durch die eingangs aufgestellte Formel

$$\frac{dS}{dt} = k(1 - S)$$

ausgedrückt wird.

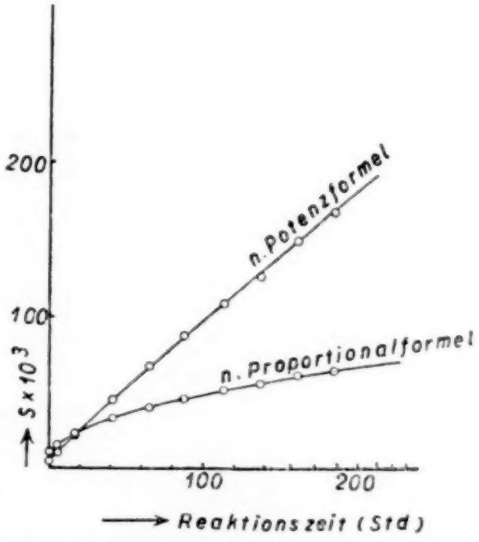


Abb. 5. Verlauf des Spaltungsgrades bei der Hydrolyse

Diese Frage wird geklärt, wenn man in jedem Falle nach der für den Depolymerisationsverlauf entwickelten Formel

$$\ln \frac{1 - S_0}{1 - S} = k \cdot t \tag{4}$$

die Depolymerisationskonstante k für die einzelnen Versuchsstadien errechnet. Dabei erhält man die in Tab. 3, Kolumne 6 und 9 aufgeführten Werte. Während die Konstante bei der Berechnung von P nach der Proportionalformel im Verlaufe der Reaktion von 8,8 auf 3,0, also auf fast 30% ihres Ausgangswertes absinkt, zeigt sie bei der Berechnung von P nach der Potenzformel eine recht befriedigende Konstanz, d. h. errechnet man die Polymerisationsgrade nach der Proportional-

formel, so stößt man bei unserem Depolymerisationsversuch auf eine unerklärliche starke Reaktionsbremsung mit fortschreitender Reaktionszeit, die weit über diejenige hinausgeht, welche die Abnahme der spaltbaren Bindungen hervorrufen kann, errechnet man dagegen die Polymerisationsgrade nach der Potenzformel, so stimmt die vorhandene kleine Reaktionsbremsung recht gut mit derjenigen überein, die durch die Abnahme der spaltbaren Bindungen eintreten muß.

Die für letzteren Fall in Abb. 5 eingezeichnete Kurve des Spaltungsgradverlaufs ist nach Gleichung (4) unter Einsetzung einer Konstanten $k = 0{,}000975$ konstruiert.

4. Diskussion

Wie man nachweisen kann, wird das Ergebnis mit der Proportionalformel auch durch jede andere eingesetzte K_m-Konstante nicht verändert, die Proportionalformel verlangt also unter allen Umständen aus unserem beobachteten Hydrolyseverlauf den Schluß, daß mit wachsender Reaktionszeit eine starke Abnahme der Spaltungsintensität eintritt. Eine solche als reell aufgefaßte Abnahme könnte nur durch das Vorhandensein von zweierlei Bindungen erklärt werden, von denen die eine Art eine ganz wesentlich höhere Bruchgeschwindigkeit besitzt wie die zweite Art, so daß der erste Teil der Depolymerisation hauptsächlich von den Bindungen erster Art, der zweite größere Teil von den Bindungen zweiter Art bestritten wird. Da für die Annahme solcher verschiedenartiger Bindungen im Perlon L bislang alle Voraussetzungen fehlen, wird man zweckmäßig die Potenzformel als zutreffende Viscositäts-Teilchengrößenfunktion dieser Substanz betrachten. Die derart vorgenommene Sicherung der aufgestellten Viscositäts-Teilchengrößenfunktion für $40\,\%$-ige Schwefelsäure

$$[\eta'] = K' \cdot P^{\alpha'}$$

über das durch die Endgruppenmethode erfaßbare Gebiet hinaus erstreckt sich zwangsläufig auch auf die Viscositäts-Teilchengrößenfunktion für konz. Schwefelsäure

$$[\eta] = K \cdot P^{\alpha},$$

da zwischen $[\eta]$ und $[\eta']$ die vollkommen gesicherte Gleichung (3) besteht.

Es sei hier noch erwähnt, daß nach unseren Befunden der entsprechend vorgenommene Hydrolysierversuch an dem Kondensat aus Adipinsäure und Hexamethylendiamin bei Benutzung der Formel (2) für die Berechnung des Polymerisationsgrades aus der gefundenen Viscositätskennzahl dasselbe Spaltungsgesetz erkennen läßt und dieselbe Spaltungskonstante liefert, wie hier am Perlon L beobachtet wurde. Wir schließen aus dieser vollständigen Übereinstimmung, daß die Viscositäts-Teilchengrößenfunktionen von Perlon T und Perlon L dieselben sind, die Formeln (1) und (2) also für die viscosimetrische Polymerisationsgradbestimmung beider Polyamidtypen brauchbar sind.

Das Auftreten einer parabolischen Viscositäts-Teilchengrößenfunktion ist nun in Wirklichkeit keine Seltenheit bei den synthetischen Hochpolymeren, wie die einschlägige Literatur der letzten Jahre zeigt. Längere Zeit hat man sich darauf beschränkt, diese Abweichungen von der Proportionalformel zur Grundlage besonderer Annahmen über die Gestaltlichkeit der Moleküle zu benutzen. Rein induktiv die gekrümmte Kurve zur Polymerisationsgradbestimmung zu verwerten, ist trotz des Aufsatzes von Houwink[10]), der die hier herrschende Lage erkannte, bisher nur als Notbehelf betrachtet worden[11]). Außer der schon erwähnten Arbeit über Poly-diisobutyl-hexamethylendiamin-sebacinsäure existieren von H. Staudinger und Mitarbeiter noch zwei weitere Arbeiten über Carothersche Polymere, und zwar über Polyhexandiol-sebacinsäure [J. prakt. Chem. (2) **155**, 150 (1940)] und Polyundecansäure [J. prakt. Chem. (2) **157**, 283 (1941)]. Die Abb. 6 enthält einen Vergleich der von Staudinger mitgeteilten experimentellen Daten dieser drei Arbeiten mit dem von uns beim Perlon erschlossenen Kurvenverlauf der Viscositätskennzahl. Zu beachten ist dabei, daß die Staudingerschen Messungen sämtlich in Chloroform vorgenommen wurden, die unsrigen in konz. und 40%-iger Schwefelsäure. Da es sich bei dem Vergleich um Polymere verschiedenen Grundmoleküls handelt, wurden die

[10]) J. prakt. Chem. [2] **157**, 15 (1940).

[11]) W. Kern u. H. Fernow, J. prakt. Chem. [2] **160**, 307 (1942); Staudinger u. Schneiders, Liebigs Ann. Chem. **541**, 161 (1939).

Polymerisationsgrade in Kettengliederzahlen umgerechnet. Nach der Betrachtungsweise H. Staudingers sollten die eingezeichneten Punkte die Tendenz erkennen lassen, auf einer einzigen Geraden durch den Nullpunkt zu liegen. Sie haben aber offensichtlich das Bestreben, eine adsorptionsisothermenähnliche Kurve zu liefern. Die rein experimentellen Daten Staudingers bei den Verwandten des Perlons stehen also der hier vertretenen Auffassungsweise nicht entgegen.

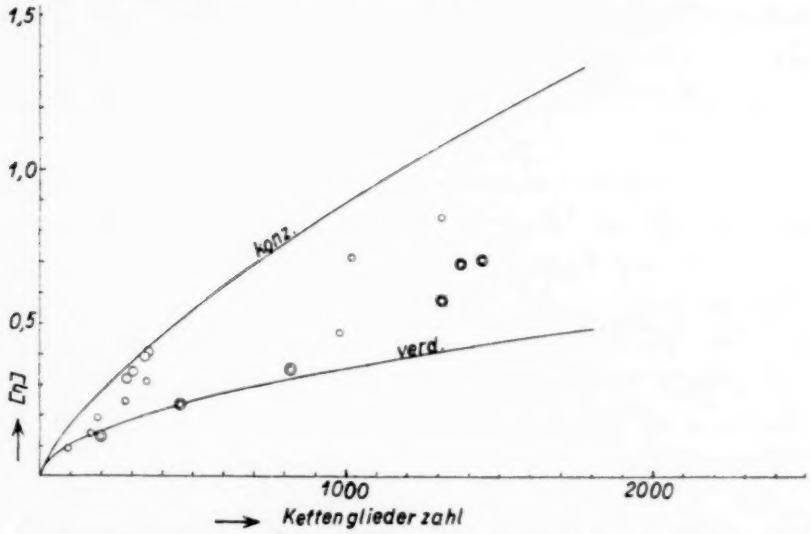


Abb. 6. Viscoitätskennzahl und Kettengliederzahl bei Perlon in konz. und verd. Schwefelsäure im Vergleich zu Poly-diisobutyl-hexamethylendiamin-sebacinsäure (–○–), Poly-hexandiol-sebacinsäure (–○–), Poly-oxyundecansäure (–◎–) nach Staudinger in Chloroform

Ferner seien als Beispiel aus dem Gebiet der übrigen synthetischen Hochpolymeren folgende Fälle von entsprechender Viscositäts-Teilchengrößenbeziehung aufgezählt und figürlich dargestellt (vgl. Abb. 7—12).

Rechnet man weiter in der neueren Arbeit von W. Kern und H. Kämmerer [J. prakt. Chem. [2] **161**, 100 (1942)] die Bromgehalte der mit p-Brombenzoylperoxyd polymerisierten Polystyrolprodukte auf Polymerisationsgrade um, so erhält man für die Abbängigkeit dieser Polymerisationsgrade von den mitgeteilten Viscositätszahlen das in Abb. 13 wiedergegebene Bild. Die Auswertung der streuenden Punkte nach der Methode der kleinsten Quadrate zeigt mit großer Deutlichkeit, daß hier eine den Nullpunkt schneidende Gerade als Kurve bester Anpas-

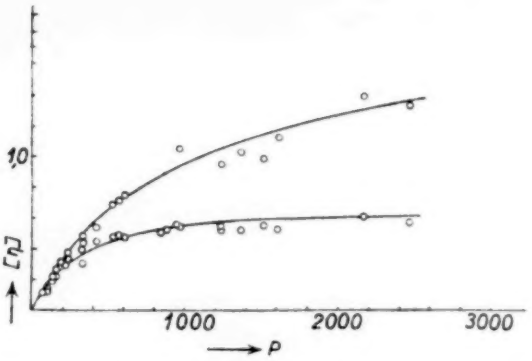


Abb. 7. Polyvinylchlorid nach Daten von Staudinger u. Schneiders, Lösungsmittel Dioxan und Tetrahydrofuran, Liebigs Ann. Chem. **541**, 155 (1939).

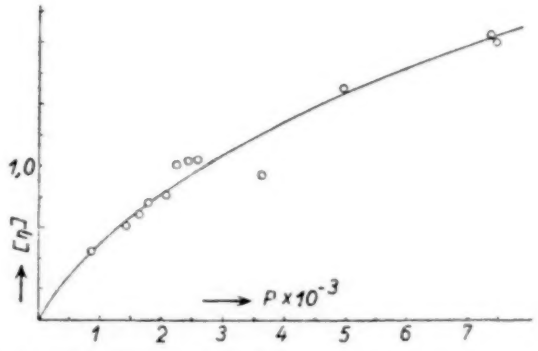


Abb. 8. Polyvinylacetat in Aceton, nach Daten von Staudinger u. Warth, J. prakt. Chem. [2] **155**, 278 (1940).

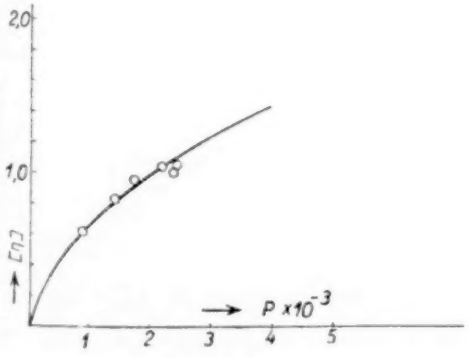


Abb. 9

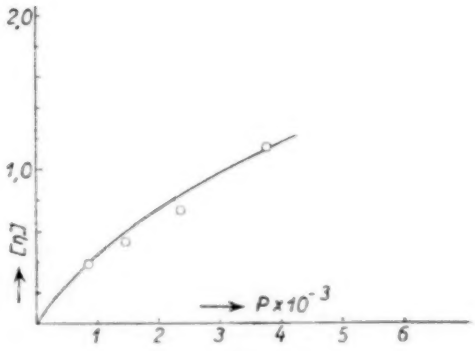


Abb. 10

Abb. 9. Polyvinylalkohol in Wasser nach Daten von Staudinger u. Warth, J. prakt. Chem. [2] **155**, 279 (1940).

Abb. 10. Polyacrylsäuremethylester in Aceton nach Daten von Staudinger u. Warth, J. prakt. Chem. [2] **155**, 285 (1940).

sung nicht in Frage kommt, sondern vielmehr eine allgemeine Parabel von der Form

$$[\eta] = K \cdot P^{\alpha},$$

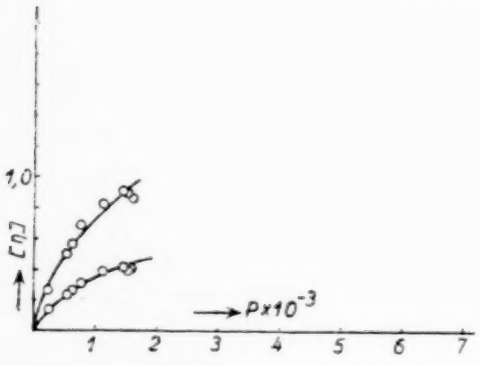


Abb. 11

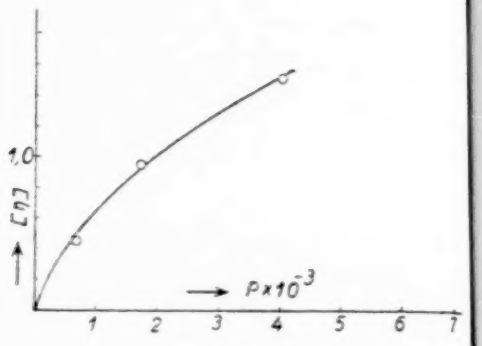


Abb. 12

Abb. 11. Polymethacrylsäuremethylester nach Daten von Staudinger u. Warth, J. prakt. Chem. [2] **155**, 285 (1940).

Abb. 12. Polymethacrylnitril nach Daten von W. Kern u. H. Fernow, J. prakt. Chem. [2] **160**, 307 (1942).

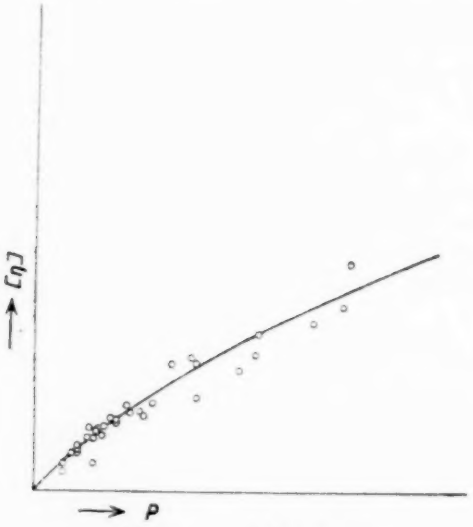


Abb. 13. Polystyrol

wobei der Exponent α den Wert 0,74 annimmt, also sehr beträchtlich von 1 abweicht. Die eingezeichnete Kurve ist nach diesem Betrag konstruiert.

Unabhängig davon, welche theoretischen Ursachen man für die aufgezählten Fälle in Frage zieht, ergibt sich die Folgerung, daß für die viscosimetrische Teilchengrößenmessung der synthetischen Polymeren der Potenzformel eine praktisch be-

deutende Rolle zukommt, da sie offensichtlich erlaubt, Polymerisatreihen unter einem einheitlichen Gesichtspunkt zu betrachten, bei denen nach dem Proportionalitätsgesetz eine solche Möglichkeit nicht besteht.

III. Die gestaltlichen Verhältnisse des Perlonmoleküls in Lösung

Die geschilderten Beobachtungen legen bestimmte Annahmen über die gestaltlichen Verhältnisse des Perlonmoleküls in Lösung nahe, auf die hier kurz eingegangen werden soll.

Nach den allgemeinen Auffassungen H. Staudingers und seiner Mitarbeiter bedeutet die gefundene Abweichung vom Proportionalitätsgesetz eine Abweichung von der gestreckten Gestalt des Moleküls in Lösung, also Verzweigung oder Knäuelung. Verzweigung ist hier jedoch unwahrscheinlich, weil die osmotischen Messungen H. Staudingers an verwandten Substanzen zu praktisch denselben Teilchengrößen führen wie unsere Messungen durch Endgruppenbestimmung, so daß man auch allein im Rahmen der Betrachtungsweise H. Staudingers die Folgerung ziehen wird, daß beim Perlonmolekül in Lösung eine starke Knäuelung statthat.

Das Ergebnis unserer eigenen Argumentation lautet ebenfalls auf Knäuelung. Wir haben aber bei den diesbezüglichen Überlegungen das Kriterium des Proportionalitätsgesetzes absichtlich beiseite gestellt. Was uns vielmehr zuerst den Schluß auf Knäuelung nahe legte, war die außerordentlich verschiedene Größe der Viscositätskennzahlen der Substanzen in konzentrierter Schwefelsäure einerseits und 40 %-iger Schwefelsäure andererseits. Dieser Unterschied ist vor allen Dingen bei den technischen Polymeren geradezu erstaunlich. Diese Zahlen besitzen in 40%-iger Schwefelsäure nur knapp 40% der Größe als wie in konz. Schwefelsäure und bei noch höheren Polymeren arbeitet sich eine noch stärkere Differenz heraus[11a]). Diese Erscheinung ist unserer Meinung nach unter

[11a]) Herr Prof. Staudinger macht uns darauf aufmerksam, daß die Verhältnisse beim Polystyrol ähnlich liegen. Tatsächlich sind die dort beobachteten Differenzen in der Viscositätskennzahl (vgl. Z. physik. Chem. (A) **171**, 150ff. (1934)] zum Teil sogar noch größer als hier. Auch sonst zeigen sich in den Viscositätsverhältnissen Parallelen. Eine Übertragung der beim Polystyrol vorgenommenen Deutungen auf das Perlon erscheint uns allerdings nicht möglich.

der Annahme, daß in beiden Lösungsmitteln das Makromolekül in gestreckter Gestalt vorliegt, mit den gängigen Vorstellungen über Lösungen, speziell von Fadenmolekülen, nicht erklärbar. Man kann nicht annehmen, daß allein eine stärkere Solvatation des gestreckten Fadenmoleküls in der stärkeren Säure die Viscositätskennzahl auf das 2,5-fache bringt, wenn man bedenkt, daß die Viscosität sehr wenig von der Dicke des Fadens, außerordentlich aber von der Länge des Fadens festgelegt wird. Auch die Annahme, daß etwa die zweibasische Schwefelsäure bei höherer Konzentration eine nebenvalenzchemische Brückenbildung zwischen den end- oder den mittelständigen Stickstoffgruppen der Moleküle herbeiführt, scheidet als Erklärungsmöglichkeit aus, wenn man sich die ungeheure Zahl der konkurrierenden Schwefelsäuremoleküle in diesen immer noch verdünnten Lösungen vor Augen hält (auf 1 Stickstoffatom kommen in 1 vol.-%-iger Lösung rund 180 Schwefelsäuremoleküle). Gänzlich außer Betracht kommt aber die eben diskutierte Annahme infolge der Tatsache, daß die geschilderte Erscheinung der starken $[\eta]$-Unterschiede in reinem und wasserhaltigem Lösungsmittel auch bei einbasischen Säuren vorhanden ist. Konz. und wasserhaltige Ameisensäure, wasserfreies und wasserhaltiges m-Kresol zeigen ebenfalls ganz stark verschiedene Viscositätskennzahlen der Aminocapronsäure-Polymerisate als auch der anderen Polyamide, wobei die Ausweitung der Erscheinung beim m-Kresol lediglich durch die geringe Löslichkeit des Wassers in diesem Mittel begrenzt wird. Allgemein zeigen also die Polyamide in ihren typischen Lösungsmitteln bei den reinen Flüssigkeiten sehr hohe Viscositätskennzahlen, wobei wasserfreie Ameisensäure an der Spitze steht, konz. Schwefelsäure und wasserfreies m-Kresol ziemlich dieselben Zahlen liefern. Mit zunehmendem Wassergehalt der Lösungsmittel sinkt in allen Fällen die Viscositätskennzahl ein und derselben Substanz kontinuierlich ab und strebt jeweilig einer unteren Grenze zu, die, soweit beobachtbar, für alle diese Lösungsmittel sehr ähnlich zu sein scheint.

Man wird bei diesem einheitlichen Bild nicht daran zweifeln, daß die konz. Säuren mit den Polyamidsubstanzen in Beziehung treten, die man als nebenvalenzchemisch bezeichnen kann. Sicher ziehen dabei nicht nur die endständigen, sondern

auch die zwischenständigen Stickstoffgruppen die Säuremoleküle auf sich. Die Erklärung der Variabilität der Viscositätskennzahlen kann aber nur durch die zusätzliche Annahme erbracht werden, daß durch die angelagerten Säuremoleküle die Gestrecktheit der Polyamidmoleküle beeinflußt wird.

Wahrscheinlich sind die Fadenmoleküle der Polyamide in den wäßrigen Säuren geknäuelt, und zwar stark geknäuelt. In den konz. Säuren wird durch die angelagerten Lösungsmittelmoleküle die Knäuelungsmöglichkeit, vermutlich rein sterisch, eingeschränkt. Hier sind die Polyamidmoleküle gestreckter, deshalb geben sie die mehrfach größere Viscositätskennzahl als in den wäßrigen Säuren. Wahrscheinlich sind sie nicht gänzlich gestreckt, sondern immer noch merklich geknäuelt. Alle Übergangsstufen werden durch die wachsende Dissoziation der Komplexverbindungen mit fallender Säurekonzentration erzeugt.

Einer solchen Annahme kommen die statistischen Berechnungen entgegen, die W. Kuhn[12]) über die wahrscheinliche Gestalt fadenförmiger Moleküle in Lösung angestellt hat. W. Kuhn kommt zu dem Ergebnis, daß in unserer Ausdrucksweise die Viscositäts-Teilchengrößenfunktion

$$[\eta] = K \,.\, P^{\alpha}$$

erwartet werden muß, wobei für den Exponenten α extrem Werte zwischen 0,5 und 2 in Betracht kommen, und zwar $\alpha = 0{,}5$ für eine „regellose", d. h. maximale Knäuelung, $\alpha = 2$ für eine gänzlich gestreckte Gestalt der Fadenmoleküle. Für die Praxis diskutiert aber W. Kuhn nur Werte zwischen 0,5 und 0,9, hält also nur eine starke und etwas gemäßigte Knäuelung der Fadenmoleküle für real, nicht dagegen eine sehr schwache Knäuelung oder gar Gestrecktheit. Die Andeutung des Autors, daß man durch kleine einschränkende Annahmen für die Knäuelungsmöglichkeit zu Werten von 0,8—0,9 für α kommen muß, scheint von einigen anderen Autoren[13]) dahin verstanden worden zu sein, daß diese Werte eine besondere

---

[12]) Kolloid-Z. **68**, 1 (1934); Angew. Chem. **48**, 858 (1936).

[13]) Houwink, J. prakt. Chem. [2] **157**, 15 (1940); H. Staudinger, Organische Kolloidchemie S. 194 (1941).

Wahrscheinlichkeit besäßen und praktisch allein in Frage zu ziehen wären. Nach W. Kuhns eigenen Worten in der älteren der beiden Publikationen ist eine solche Auffassung jedoch irrtümlich. Im übrigen bedeutet der Exponent $\alpha = 1$, also das sogenannte Viscositätsgesetz, nach W. Kuhn immer noch eine starke Knäuelung.

Offensichtlich bilden die von uns am Perlon gefundenen beiden Viscositäts-Teilchengrößenfunktionen mit den α-Werten 0,51 und 0,67 eine Bestätigung der W. Kuhnschen Theorie, wobei besonderer Wert auf den Umstand zu legen ist, daß die beiden gefundenen Exponenten an ein und denselben Substanzen der Polymerisatreihe lediglich in verschiedenen Lösungsmitteln gefunden worden sind. Daraus geht hervor, daß die Differenz der beiden verschiedenen Abweichungen vom Proportionalitätsgesetz nicht als Ausfluß verschiedener Verzweigungsgrade aufzufassen ist. Wenn man aber den untersuchten Fadenmolekülen zur Hervorbringung der Differenz $(\alpha - \alpha')$ Knäuelungsmöglichkeit zubilligt, muß man sie ihnen prinzipiell zubilligen.

Für die Beurteilung der gestaltlichen Verhältnisse der Polyamide in Lösung ist es weiter von großem Interesse, daß mit der geschilderten Verschiebung der Viscositätskennzahl bei der Verwässerung des Lösungsmittels eine charakteristische Veränderung der Viscositätskonzentrationsfunktion Hand in Hand geht. In konz. Säure verändert sich die Viscosität mit steigender Substanzkonzentration nach einem anderen rechnerischen Gesetz als wie in verd. Säure. Für Schwefelsäure gelten dabei, wie erwähnt, die beiden Formeln

(5) $$\frac{\eta}{\eta_0} = \left(1 + \frac{[\eta]}{2}\, c\right)^2$$

und

(6) $$\frac{\eta}{\eta_0} = \left(1 + \frac{[\eta']}{6}\, c\right)^6 .$$

Diese Formeln, von denen Gleichung (6) die Bredée-de Booyssche Formel[14]), die Gleichung (5) eine Abwandlung dieser Formel vorstellt, waren die einfachsten Ausdrücke, mit denen wir im hier interessierenden Konzentrationsgebiet die Viscosi-

[14]) Kolloid-Z. **79**, 1 (1937).

tätskennzahlen mit hinreichender Zuverlässigkeit ermitteln konnten. Wir möchten sie nicht als in jeder Beziehung gültige Formeln für die Polyamide herausstellen, jedoch läßt sich das Moment, um das es hier geht, an den beiden Formeln genügend deutlich demonstrieren.

Faßt man mit Bredée die Viscositätskennzahl $[\eta]$ als eine Maßzahl auf für das von einem gelösten Teilchen beanspruchte und bei unendlicher Verdünnung tatsächlich gehaltene Volumen, so ist das Produkt $[\eta] . c$ eine Maßzahl für das bei der Konzentration c von der gelösten Substanz in Lösung angestrebte

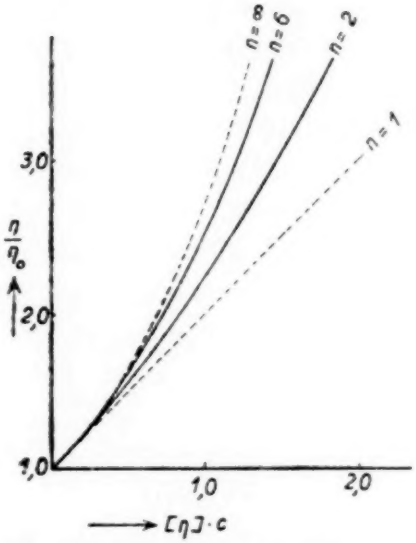


Abb. 14. Charakteristik der Viscositätskonzentrationsformeln

Volumen. Stellt man deshalb beliebige Viscositätskonzentrationsformeln nicht als Funktion von c, sondern als Funktion von $[\eta] . c$ dar, so werden sie im höheren Sinne miteinander vergleichbar, weil dann die einander entsprechenden η/η_0-Werte sich auf dieselbe von der gelösten Substanz angestrebte innere Raumerfüllung der Lösung beziehen.

Stellt man die beiden Formeln (5) und (6) in dieser Weise dar, so erhält man das in Abb. 14 wiedergegebene Bild, aus dem hervorgeht, daß bei gleicher angestrebter innerer Raumerfüllung die Viscositäten des Perlons in 40%-iger Schwefelsäure (Exponent 6) bei steigender Konzentration erheblich höher anfallen als die Viscositäten in konz. Schwefelsäure (Exponent 2), während auf Gewichtskonzentration bezogen das Verhältnis um-

gekehrt ist. Man erklärt dies so, daß, um die Bredéeschen Formulierungen in plausibler Weise wiederzugeben und den entsprechenden Bredéeschen Ausdruck zu benutzen, die Volum. inosität[15]) der Teilchen in 40%-iger Schwefelsäure erheblich unnachgiebiger, sozusagen inkompressibler ist als die Volum. inosität der Teilchen in konz. Schwefelsäure. Eine solche verschiedene Kompressibilität bei Fadenmolekülen läßt sich zwanglos interpretieren als eine verschieden starke Knäuelung, und zwar kommt nach dieser Vorstellung den Teilchen in 40%-iger Schwefelsäure die intensivere Knäuelung zu, die sich bei von außen einwirkenden Kräften nur noch wenig verstärken läßt. Für die Teilch enin konz. Schwefelsäure ergibt sich dagegen die geringere Knäuelung, so daß von außen kommende Kräfte sie entweder noch verstärken, oder was für das Knäuelungsvolumen auf dasselbe hinausläuft, benachbarte Moleküle bei genügendem Gedränge den Knäuelungsraum teilweise mitbenutzen können.

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß die Darstellung der Viscositätskonzentrationsbeziehung von Fadenmolekülen nach Abb. 14 praktisch Kurven ergibt, die zwischen den gestrichelten Grenzen liegen. Die obere Grenze wird dargestellt durch die Kurve

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \lim_{n=\infty} \left(1 + \frac{[\eta]}{n} \cdot c\right)^n,$$

welche Beziehung identisch ist mit der an die Arrheniussche Formel errinnernde Gleichung

$$\frac{\eta}{\eta_0} = e^{[\eta] \cdot c} \quad \text{bzw.} \quad \ln \frac{\eta}{\eta_0} = [\eta] \,.\, c.$$

Bredée und de Booys stellen jede Viscositätskonzentrationsbeziehung als eine Folgefunktion dieser oberen Grenze dar und nennen den dabei anfallenden Exponenten A den „Gestrecktheitsfaktor".

Die untere Grenze bildet die Gerade

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \left(1 + \frac{[\eta]}{1} c\right).$$

Sie verkörpert in dem hier dargestellten Sinne eine solche extreme, praktisch nicht vorkommende Kompressibilität des

---

[15]) Bredée setzt allgemein $[\eta] = 0{,}025\ V_0$.

beanspruchten Teilchenvolumens, daß das gehaltene Teilchenvolumen bei jeder endlichen Konzentration praktisch als Kugel aufzufassen ist. In dieser Weise ist die formale Übereinstimmung des Ausdrucks mit der der sogenannten Einsteinschen Gleichung zu verstehen.

Zweifellos werden die Polyamide für weitere interessante Forschungen auf dem Viscositätskonzentrations-Gebiete sehr geeignet sein, weil bei diesen Stoffen die Möglichkeit besteht, durch entsprechende Einstellung des Lösungsmittels jede beliebige im Bereich der Möglichkeit liegende Viscositätskonzentrationsfunktion zu realisieren. Auch für die übrige Wissenschaft der Hochpolymeren sind die Polyamide ihrer idealen Fadenstruktur halber sehr interessant und dürften die in diesem Sektor herrschenden wissenschaftlichen Meinungen merklich beeinflussen.

Zusammenfassung

Die direkte Polymerisationsgradbestimmung niederer Homologen der Polyaminocapronsäure nach der Endgruppenmethode und deren viscosimetrische Prüfung in Schwefelsäure führte zu der Feststellung einer parabolischen Viscositäts-Teilchengrößenbeziehung

$$[\eta] = K \cdot P^{\alpha},$$

die zur indirekten viscosimetrischen Polymerisationsgradbestimmung verwendet werden kann. Danach kommen dem technischen Polymeren, dem Perlon L, sehr hohe Polymerisationsgrade von über 200 zu.

In der Absicht, die Anwendbarkeit der aufgestellten Beziehung auch über das durch die Endgruppenmethode bestrichene Gebiet hinaus nachzuweisen, wurde die Depolymerisationskinetik des Perlons L in 40%-iger Schwefelsäure untersucht. Dabei zeigten sich nur dann klare und durchsichtige Verhältnisse, wenn die Polymerisationsgrade nach der Potenzformel, nicht aber, wenn sie nach der Proportionalformel berechnet wurden. Damit erscheint die Brauchbarkeit der Potenzformel für das Perlon L hinreichend sichergestellt. Eine Übersicht über bereits bearbeitete Verwandte des Perlons L, sowie andere synthetische Hochpolymere, weist auf die Möglich-

keit hin, daß hier der Potenzformel eine allgemeinere Anwendbarkeit für die Viscositäts-Teilchengrößenbeziehung zukommt.

Hinsichtlich der Gestaltlichkeit der Polyamidmoleküle in Lösung führen alle Überlegungen zu dem Ergebnis, daß es sich hier um unverzweigte, jedoch stärker geknäuelte Fadenmoleküle handelt, wobei der Knäuelungsgrad mit dem Lösungsmittel wechseln kann.

Für die interessierte Förderung der Untersuchung und für wertvolle Hinweise sage ich unserem Laboratoriumsleiter, Herrn Dr. Hubert, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Die Koordinationszahlen der Elemente

Von **P. Pfeiffer**

(Eingegangen am 9. März 1943)

Im folgenden sollen an Hand des vorliegenden experimentellen Materials einige Gesetzmäßigkeiten erörtert werden, denen die Koordinationszahlen der Elemente gehorchen. Die Besprechung solcher Gesetzmäßigkeiten scheint mir um so lohnender zu sein, als gerade in den letzten Jahren zahlreiche, wichtige Arbeiten auf dem Gebiete der Koordinationschemie erschienen sind. Vor allem sind durch den weiteren Ausbau der Krystallstrukturchemie unsere Kenntnisse über die Koordinationszahlen der Elemente wesentlich erweitert worden, auch konnten einige Irrtümer auf diesem Gebiete berichtigt werden. So stellt sich mehr und mehr heraus, daß in vielen Komplexverbindungen mit anscheinend 3- oder 4-zähligen Zentralatomen in Wirklichkeit Sechszähligkeit herrscht, so daß manche Schwierigkeiten der klassischen Koordinationslehre nunmehr wegfallen. Es möge hier nur an das Magnesiumkaliumfluorid erinnert werden, für das die klassische Koordinationslehre die Konstitutionsformel $[MgF_3]K$ mit 3-zähligem Magnesiumatom aufgestellt hat. Heute wissen wir, daß in den Krystallen dieses Fluorosalzes 6-zähliges Magnesium vorhanden ist, indem jedes Magnesiumatom in Octaederecken von je 6 Fluoratomen umgeben ist.

Naturgemäß kann unsere Übersicht der Komplexverbindungen und der einfacheren Krystallstrukturen, die wir zur Ableitung von Gesetzmäßigkeiten brauchen, keinen Anspruch auf Vollständigkeit machen. Die wichtigsten Typen sind aber jedenfalls verzeichnet. Ferner sei bemerkt, daß bei der Betrachtung der Koordinationszahlen der einzelnen Elemente keine

Rücksicht auf die Art der Bindung der Liganden an die Zentralatome genommen worden ist; in vielen Fällen können wir ja doch nur Mutmaßungen darüber äußern, ob Ionenbindung oder homöopolare Bindung, oder etwa ein Übergangszustand vorliegt; auch scheint die Art der Bindung wenig Einfluß auf die Größe der Koordinationszahl zu haben.

In einem ersten Kapitel wird „die Abhängigkeit der Koordinationszahlen von der Wertigkeit der Elemente", in einem zweiten „die konstante und wechselnde Koordinationszahl der Elemente" besprochen. Ein dritter Abschnitt behandelt die „Verteilung der Koordinationszahlen auf die einzelnen Elemente". Den Abschluß bildet das Kapitel „Koordinationszahlen und sterischer Aufbau".

Der Leser findet außer in den einzelnen Literaturangaben die nötigen Unterlagen für unsere Erörterungen vor allem in den Werken:

1. P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, II. Aufl. 1927 (abgekürzt: Pfeiffer, Molekülverbindungen).

2. P. Pfeiffer, Stereochemie der Komplexverbindungen in Freudenbergs Stereochemie 1933 (abgekürzt: Pfeiffer, Stereochemie).

3. A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorgan. Chemie, V. Aufl. (1923), neu bearbeitet von P. Pfeiffer (abgekürzt: Werner-Pfeiffer).

4. H. Remy, Lehrb. d. anorgan. Chemie in 2 Bänden, I. Bd., 1931; II. Bd., 1942 (abgekürzt: Remy).

5. Zeitschrift für Kristallographie; Strukturberichte für die Zeit von 1913—1938 (abgekürzt: Strukturberichte).

I. Abhängigkeit der Koordinationszahlen von der Wertigkeit der Elemente

In einigen besonderen Fällen hängt die Koordinationszahl der Elemente ausgesprochen von der Wertigkeit derselben ab. Hierfür bietet Platin ein besonders charakteristisches Beispiel. Dieses Metall ist im zweiwertigen Zustand fast stets 4-zählig, im vierwertigen Zustand aber 6-zählig:

Pt^{II}	$[Pt\,a_4]X_2$	$[Pt\,a_3\,X]X$	$[Pt\,a_2\,X_2]$	$[Pt\,a\,X_3]Me$	$[PtX_4]Me_2$
Pt^{IV}	$[Pt\,a_6]X_4$	$[Pt\,a_5\,X]X_3$	$[Pt\,a_4X_2]X_2$	$[Pt\,a_3X_3]X$	$[Pt\,a_2X_4]$
			$[Pt\,a\,X_5]Me$	$[PtX_6]Me_2$	

Ein ähnliches Verhalten zeigt Palladium:

Pd^{II} $[Pd(NH_3)_4]X_2$ [1] $[Pd(NH_3)_2X_2]$ [2] $[Pd(NO_2)_4]Me_2$ [3] $[Pd(CN)_4]Me_2$ [4]
Pd^{IV} $[PdCl_6]Me_2$ [5]

Auch beim Kupfer und Silber ist die Zähligkeit vom Wertigkeitszustand abhängig. Das einwertige Kupfer hat meist die Koordinationszahlen 3 und 4, das zweiwertige Kupfer aber die Koordinationszahlen 4 und 6; das einwertige Silber ist 2—6-zählig; das zweiwertige Silber aber nur 4-zählig:

Cu^{I} $[Cu(NH_3)_3]Cl$ [6] $[Cu(SC(NH_2)_2)_3]X$ [7] $[Cu(CN)_4]K_3$ [8]

$\left[Cu\left(SC<\begin{matrix}CH_3\\NH_2\end{matrix}\right)_4\right]Cl$ [8] CuCl-, CuBr-, CuJ-Krystalle (4-zähliges Cu) [9]

Cu^{II} $\left[Cu\begin{pmatrix}NH_2-CH_2\\|\\NH_2-CH_2\end{pmatrix}_2\right](ClO_4)_2$ [10] $\left[Cu\begin{pmatrix}NH(C_2H_5)-CH_2\\|\\NH(C_2H_5)-CH_2\end{pmatrix}_2\right](ClO_4)_2$ [10]

$\left[\begin{matrix}OC-O\\|\\H_2C-NH_2\end{matrix}\right>Cu\left<\begin{matrix}O-CO\\|\\NH_2-CH_2\end{matrix}\right]$ [11]

$[Cu(OH_2)_6](NO_3)_2$ [12] $[Cu(OH_2)_2Cl_4]K_2$ [13]

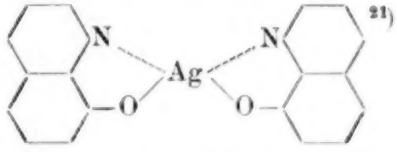
$[Cu(OH_2)_6](O.SO_2.C_{10}H_7\,\alpha)_2$ [14] $[Cu\,en(OH_2)_4](O.SO_2.C_{10}H_7\,\alpha)_2$ [14]

$[Cu\,en_2(OH_2)_2](O.SO_2.C_{10}H_7\,\alpha)_2$ [14]

Ag^{I} $[Ag(CN)_2]K$ [15] $[Ag(NH_3)_3]X$ [16] $[Ag\,phen_2]NO_3$, H_2O [17]

$[Ag\,py_6]NO_3$ [18] AgF-, AgCl-, AgBr-Krystalle (6-zähliges Ag) [19]

Ag^{II} $[Ag\,py_4](NO_3)_2$ [20] $[Ag\,phen_2]X_2$ [20]



[21]

Im allgemeinen aber ist die Koordinationszahl eines Elementes unabhängig von seiner Wertigkeit. So ist Kobalt — um mit diesem besonders gut untersuchten Element zu beginnen — sowohl im zwei- wie im dreiwertigen Zustand fast stets 6-zählig:

Co^{II} $[Co(OH_2)_6]Cl_2$ [22] $[Co\,dip_3]Cl_2$, $6H_2O$ [23] $[Co(CN)_6]Me_4$ [24]
$[Co(SCN)_6]Me_4$ [25]

Co^{III} $[Co\,a_6]X_3$ $[Co\,a_5X]X_2$ $[Co\,a_4X_2]X$ $[Co\,a_3X_3]$ $[Co\,a_2X_4]Me$
$[CoX_6]Me_3$

Auch Chrom hat im zwei- und dreiwertigen, Eisen im zwei- und dreiwertigen, Iridium im drei- und vierwertigen Zustand die Hauptkoordinationszahl 6:

Cr^{II} $[Cr(OH_2)_6]Cl_2$ [26]) $[Cr(NH_3)_6]Cl_2$ [27]) $[Cr\,dip_3]J_2, 4H_2O$ [28])

Cr^{III} $[Cr\,a_6]X_3$ $[Cr\,a_5\,X]X_2$ $[Cr\,a_4\,X_2]X$

$[Cr\,a_3\,X_3]$ $[Cr\,a_2\,X_4]Me$ $[CrX_6]Me_3$

Fe^{II} $[Fe(OH_2)_6]X_2$ [29]) $[Fe\,dip_3]X_2$ [30]) $[Fe\,en_3]X_2$ [31]) $[Fe(CN)_6]Me_4$ [32])

Fe^{III} $[Fe(OH_2)_6]X_3$ [33]) $[Fe(CN)_6]Me_3$ [34]) $[Fe(C_2O_4)_3]Me_3$ [35])

Ir^{III} $[Ir(NH_3)_6]X_3$ [36]) $[Ir\,en_3]X_3$ [37]) $[IrCl_6]Me_3$ [38]) $[Ir(C_2O_4)_3]Me_3$ [39])

Ir^{IV} $[Ir\,py_2\,Cl_4]$ [40]) $[Ir\,py_2\,Br_4]$ [41]) $[IrCl_6](NH_4)_2$ [42])

Ob Vanadin zwei-, drei- oder fünfwertig ist, ob Niob zwei-, vier- oder fünfwertig ist, fast stets ist die wichtigste Koordinationszahl 6:

V^{II} $[V(NH_3)_6]X_2$ [43]) $[V(CN)_6]Me_4$ [44]) VO-Krystalle (6-zähliges V) [45])

V^{III} $[V(OH_2)_6]Cl_3$ [46]) $[V(NH_3)_6]Cl_3$ [47]) $[V(CN)_6]Me_3$ [48]) $[V(C_2O_4)_3]Me_3$ [49])

VN-Krystalle (6-zähliges V) [50])

V^{V} $[VOF_5]Me_2$ [51]) $[VO_2F_4]Me_3$ [52])

Nb^{II} NbO-Krystalle (6-zähliges Nb) [53])

Nb^{IV} $[NbF_4(OH)_2]Me_2$ [54]) NbO_2-Krystalle (6-zähliges Nb) [55])

Nb^{V} $[NbF_6]Tl$ [56]) $[NbOCl_5]Me_2$ [57])

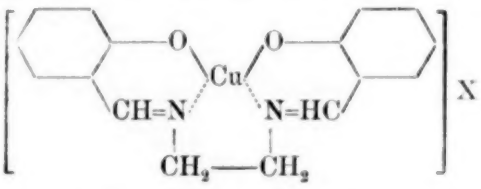
Bei den Metalloiden liegen die Verhältnisse ganz ähnlich. Das einwertige Chlor ist 4-zählig im Strontiumchloridgitter[58]), das siebenwertige Chlor 4-zählig in den Perchloraten; in beiden Fällen sind die Gruppen $Cl\,a_4$ tetraedrisch gebaut. Schwefel ist sowohl in den Krystallen von ZnS[59]), CdS, HgS, wie auch in den Sulfaten $[SO_4]Me_2$, in den Aminosulfonaten[60]) $[NH_2.SO_3]Me$ usw. 4-zählig; auch hier sind die 4 Liganden stets tetraedrisch um das Zentrum gelagert. Übereinstimmende Zähligkeit und Konfiguration finden wir auch bei den Sulfiten $[SO_3]Me_2$[61]) mit vierwertigen und den Sulfoniumsalzen $[SR_3]X$[62]) mit zweiwertigem Schwefel.

Arsen und Phosphor sind sowohl in den Arsenaten $[AsO_4]Me_3$ und den Phosphaten $[PO_4]Me_3$, wie auch in den Arsoniumsalzen $[AsR_4]X$[63]) und den Phosphoniumsalzen $[PR_4]X$[64]) 4-zählig, obgleich Arsen und Phosphor in den ersteren Salzen fünf-, in den letzteren aber dreiwertig sind.

II. Konstante und wechselnde Koordinationszahlen der Elemente

Ebenso wie es Elemente mit konstanter und wechselnder Wertigkeit gibt, so haben wir auch Elemente, die bei gleichbleibender Wertigkeit eine konstante, und solche, die bei gleichbleibender Wertigkeit eine wechselnde Koordinationszahl besitzen.

Zu den Elementen mit nahezu konstanter Koordinationszahl gehört vor allem das dreiwertige Kobalt (Zähligkeit = 6), welches daher in der Koordinationslehre eine ähnliche Rolle wie der Kohlenstoff in der Valenzlehre spielt, wobei es besonders bemerkenswert ist, daß die beiden Elemente in der Mitte ihrer Perioden stehen. Nur ganz selten tritt beim dreiwertigen Kobalt die Koordinationszahl 4 auf; ein charakteristisches Beispiel hierfür bildet das innere Komplexsalz[1]):



Auch die beiden Elemente der Kobaltfamilie Rhodium und Iridium haben im dreiwertigen Zustand in ihren Komplexverbindungen fast stets die Koordinationszahl 6:

Rh^{III} $[Rh(NH_3)_6]X_3$ [2]) $[Rh\,en_3]X_3$ [3]) $[Rh(NH_3)_5(OH_2)]X_3$ [4])
$[Rh(NH_3)_5X]X_2$ [5]) $[Rh(NH_3)_4Cl_2]X$ [6]) $[Rh\,py_3(NO_2)_3]$ [7])
$[Rh(NH_3)Cl_5]K_2$ [8]) $[RhCl_6]Me_3$ [9]) $[Rh(CN)_6]Me_3$ [10])
$[Rh(NO_2)_6]Me_3$ [11]) $[Rh(C_2O_4)_3]Me_3$ [12])

Ir^{III} $[Ir(NH_3)_6]X_3$ [13]) $[Ir\,en_3]X_3$ [14]) $[Ir(NH_3)_5X]X_2$ [15])
$[Ir(NH_3)_4Cl_2]X$ [16]) $[Ir(NH_3)_3(NO_2)_3]$ [16]) $[Ir\,py_2\,Cl_4]Me$ [17])
$[Ir(OH_2)Cl_5]Me_2$ [18]) $[IrCl_6]Me_3$ [19]) $[Ir(C_2O_4)_3]Me_3$ [20])

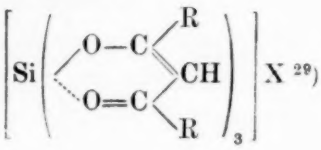
Das gleiche gilt für das dreiwertige Chrom, das dreiwertige Titan, das dreiwertige Vanadin und das vierwertige Platin; das zweiwertige Platin ist mit ganz wenigen Ausnahmen 4-zählig (Beispiele für Co, Cr, V und Pt vgl. weiter oben):

$[Ti(OH_2)_6]Cl_3$ [21]) $[Ti(NH_3)_6]Cl_3$ [22]) $[TiF_6]Me_3$ [23]) $[Ti(SCN)_6]Me_3$ [24])
TiN-Krystalle (6-zähliges Ti) [25])

4-zählig ist in seinen meisten Verbindungen, vor allem im Quarz und den geradezu zahllosen Silicatmineralien, das Silicium; bei ihm fallen also, wie beim Kohlenstoff, Koordinationszahl und maximale Wertigkeit fast stets zusammen. Während aber Kohlenstoff fast nie eine höhere Koordinationszahl als 4 zeigt (in den Krystallen der Carbide TaC[26]), ZrC[26]) usw. ist allerdings jedes C-Atom von 6, im Be_2C[27]) sogar von 8 Metallatomen umgeben), tritt Silicium in den Fluorosalzen

$$[SiF_6]Me_2\ ^{28})$$

und in den Siliconiumsalzen

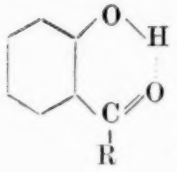


auch 6-zählig auf.

Nach unseren bisherigen Erfahrungen ist auch der Wasserstoff konstant zählig*); seine Koordinationszahl ist = 2, wie z. B. aus den Konstitutionsformeln der anomalen Ammoniumsalze:

$$[R_3N.H.NR_3]X\ ^{30})$$

und der inneren Komplexsalze des Typus[31]):



hervorgeht.

Bei den meisten übrigen Elementen aber kann von einer auch nur annähernden Konstanz der Koordinationszahl keine Rede sein. Sie ändert sich mit der Natur der Liganden und auch mit der Natur der ionogenen Reste. So besitzen die Elemente der Berylliumfamilie Be, Mg, Zn, Cd und Hg in der Hauptsache die Koordinationszahlen 4 und 6:

4-zählig

Be^{II} $[Be(OH_2)_4]Cl_2(Br_2, J_2)$[32]) $[Be(NH_3)_4]X_2$[33]) $[Be(C_2O_4)_2]Me_2$[34])

6-zählig

$[Be(OH_2)_6](O.SO_2.C_6H_5)_2$[35]) $[Be(OH_2)_6](O.SO_2.C_{10}H_7\beta)_2$[35])

*) Eine Zusammenfassung unserer heutigen Kenntnisse über die Komplexverbindungen des Wasserstoffs vgl. H. Hoyer, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **49**, 97 (1943).

4-zählig

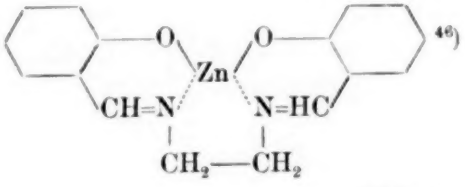
Mg^{II} 4-zählig in den Chlorophyllen [36]), im Magnesium-phtalocyanin [37]) und in den Mg_2Si-, Mg_2Sn- und Mg_2Pb-Krystallen [38]).

6-zählig

$[Mg(NH_3)_6]X_2$ [39]) $[Mg(OH_2)_6]X_2$ [40]) $[Mg(CH_3OH)_6]X_2$ [41])
$[Mg(CH_3.CN)_6]X_2$ [42])

MgO- [43]), MgS- [43]), MgSe- [43]), MgF_2- [44]), $MgCO_3$-Krystalle [45])

4-zählig

Zn^{II}  [46]) ZnS-, ZnSe-, ZnTe-Krystalle [47])

6-zählig

$[Zn(OH_2)_6]X_2$ [48]) $[Zn\ en_3]X_2$ [49]) ZnF_2- [50]), $ZnCO_3$-Krystalle [51])

4-zählig

Cd^{II} CdS-, CdSe-, CdTe-Krystalle [52]) Cadmium-phtalocyanin [53])

6-zählig

$[Cd(NH_3)_6]X_2$ [54]) $[Cd(OH_2)_6](O.SO_2.C_{10}H_7\,\beta)_2$ [55])
$[Cd\ en_2(OH_2)_2](O.SO_2.C_{10}H_7\,\beta)_2$ [55]) $[Cd\ en_3](O.SO_2.C_{10}H_7\,\alpha)_2$ [55])

4-zählig

Hg^{II} HgS- (schwarz), HgSe-, HgTe-Krystalle [56])

6-zählig

$[Hg(OH_2)_6](ClO_4)_2$ [57]) $[Hg(OH_2)_6](O.SO_2.C_{10}H_7\,\beta)_2$ [57])
$[Hg\ phen_3](ClO_4)_2$ [58]) $HgCl_2$- [59]) und $HgBr_2$-Krystalle [60])
$HgCl_4K_2$, H_2O-Krystalle [61])

Die Erdalkalimetalle Ca, Sr und Ba haben die Koordinationszahlen 6 und 8:

6-zählig

Ca^{II} $[Ca(NH_3)_6]$ [62]) $[CaNH_3)_6](ClO_4)_2$ [63]) $[Ca(OH_2)_6]Cl_2$ [64])
$[Ca(OC(NH_2)_2)_6]J_2$ [65])

CaO- [66]), CaS- [66]), CaSe- [66]), CaTe [66]), CaC_2- [67]), $CaCO_3$-Krystalle [68])

8-zählig

$[Ca(NH_3)_8]Cl_2$ [69]) $[Ca(NH_3)_8]Br_2$ [69]) $[Ca(NH_3)_8]J_2$ [69])
$[Ca\ phen_4](ClO_4)_2$, $3H_2O$ [70]), CaF_2- [71]), $Ca(NO_3)_2$- [72]) Krystalle

6-zählig

Sr^{II} $[Sr(NH_3)_6]$ [73]) $[Sr(NH_3)_6]ClO_4)_2$ [74]) $[Sr(OH_2)_6]Cl_2(Br_2)$ [75])
SrO-, SrS-, SrSe-, SrTe-Krystalle [76])

8-zählig

$[Sr(NH_3)_8]Cl_2$ [77]) $[Sr(NH_3)_8]Br_2$ [77]) $[Sr(NH_3)_8]J_2$ [77]) $[Sr(OH_2)_8]BiCl_5$ [78])
$[Sr\,phen_4](ClO_4)_2$, $8H_2O$ [79]) $Sr(NO_3)_2$-Krystalle [80])

6-zählig

Ba^{II} $[Ba(NH_3)_6]$ [81]) $[Ba(NH_3)_6](ClO_4)_2$ [82]) BaO-, BaS-, BaSe-, Ba-Te-Krystalle [83])

8-zählig

$[Ba(NH_3)_8]Cl_2$ [84]) $[Ba(NH_3)_8]Br_2$ [84]) $[Ba\,phen_4](ClO_4)_2$, $8H_2O$ [85])
BaF_2 [86]), $Ba(NO_3)_2$-Krystalle [87]).

Diese Beispiele für die wechselnde Koordinationszahl zahlreicher Elemente mögen genügen.

III. Verteilung der Koordinationszahlen auf die einzelnen Elemente

Die höchste Koordinationszahl, die bisher mit Sicherheit bei Molekül- und Komplexverbindungen nachgewiesen worden ist, beträgt 8*); sie kommt häufiger vor, als man früher annahm.

So sind z. B. die Erdalkalimetalle Calcium, Strontium und Barium, denen sich noch das Blei zugesellt, in den Ammoniak- und Aminverbindungen ihrer Halogenide bzw. Perchlorate 8-zählig [1]):

$[Me(NH_3)_8]Cl_2$ $[Me(NH_3)_8]Br_2$ $[Me(NH_3)_8]J_2$ $[Me\,phen_4](ClO_4)_2$

Die gleiche Zähligkeit besitzen Molybdän und Wolfram in den Doppelcyaniden:

$[Mo(CN)_8]Me_4$ [2]) $[W(CN)_8]Me_4$ [3]) $[W(CN)_8]Me_3$ [4]),

Zirkonium, Thorium und Uran in den Sulfato- und Oxalatosalzen:

$[Zr(SO_4)_4]Me_4$ [3]) $[Th(SO_4)_4]Me_4$ [4]) $[Zr(C_2O_4)_4]Me_4$ [5]) $[Th(SO_4)_4]Me_4$ [6])
$[U(C_2O_4)_4]Me_4$ [7]),

Zinn und Blei in den Fluoro- und Rhodanatosalzen:

$[SnF_8]Me_4$ [8]) $[Pb(SCN)_8]Me_4$ [9]).

*) In Krystallen existieren auch höhere Koordinationszahlen; so haben wir in den Metallen Ca, Al, Ni, Cu, Au usw. die Koordinationszahl 12, im Calciumborid CaB_6 für Calcium sogar die Koordinationszahl 24.

Auch kennen wir zahlreiche Krystallarten, die Baugruppen (AB_8) enthalten. Erwähnt seien die Halogenide des Cäsiums[10]) und Thalliums[10])

$$\beta\,CsCl \quad CsBr \quad CsJ \qquad TlCl \quad TlBr \quad \beta\,TlJ,$$

in deren Krystallen jedes Metallatom von 8 Halogenatomen und jedes Halogenatom von 8 Metallatomen umgeben ist.

In den Krystallen der Oxyde CeO_2[11]) und PrO_2[12]) treten Cer und Praseodym, in den Krystallen der Halogenide und Nitrate

$$CaF_2\,[13]) \quad SrCl_2\,[14]) \quad SrF_2\,[15]) \quad BaF_2\,[16]) \quad EuF_2\,[17]) \quad PbF_2\,[18])$$
$$Ca(NO_3)_2\,[19]) \quad Sr(NO_3)_2\,[20]) \quad Ba(NO_3)_2\,[20])$$

die Erdalkalimetalle, Europium und Blei, in den Legierungen $SiMg_2$[21]) $SnMg_2$[22]) $PbMg_2$[23]) Silicium, Zinn und Blei, und schließlich in den Krystallen der Chalkogenide

$$Na_2S\,[24]) \quad Cu_2S\,[25]) \quad Cu_2Se\,[26])$$

Schwefel und Selen 8-zählig auf usw.

7-Zähligkeit ist bisher nicht mit Sicherheit nachgewiesen worden. So hat sich herausgestellt, daß im Krystallgefüge des Fluorosalzes $ZrF_7(NH_4)_3$[27]) die Ionen

$$[ZrF_6]^{--} \quad \text{und} \quad F^-$$

vorhanden sind, die 7-Zähligkeit des Zirkons in dieser Verbindung also nur eine scheinbare ist.*)

Am weitesten verbreitet ist die Koordinationszahl 6. Wir finden sie bei fast sämtlichen Elementen. Auch dann, wenn die maximale Koordinationszahl eines Elementes 8 ist (vgl. oben), tritt als niedrigere Koordinationszahl stets die Zahl 6 auf. Nur Bor, Kohlenstoff und Stickstoff sind fast nie 6-zählig. Vielleicht muß man aber in den Komplexsäuren[28]):

$$[BO_6(MoO_3)_{12}]H_9 \quad \text{und} \quad [BO_6(WO_3)_{12}]H_9$$

für Bor die Koordinationszahl 6 annehmen; Kohlenstoff ist 6-zählig in den Krystallen des Tantalcarbids TaC[29]) und

*) Vgl. hierzu aber J. L. Hoard u. M. B. Williams (C. **1941**, I, 3480; C. **1943**, I, 708), nach denen die Radikale $[ZrF_7]$, $[NbOF_6]$, $[NbF_7]$ und $[TaF_7]$ existieren sollen; dagegen soll $SiF_7(NH_4)_3 = [SiF_6](NH_4)_2 + NH_4F$ zu schreiben sein.

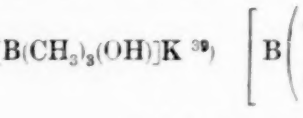
des Zirkoncarbids ZrC[30]), Stickstoff 6-zählig in den Krystallen der Nitride ScN[31]), ZrN[32]), VN[33]) usw.

Über die Koordinationszahl 5 wissen wir nichts Bestimmtes.

Recht häufig tritt die Koordinationszahl 4 auf. Sie ist direkt charakteristisch für die Elemente Bor, Kohlenstoff und Stickstoff:

Bor

$[BF_3(NH_3)]$[34]) $[BF_3(CH_3CN)]$[35]) $[BF_3(C_2H_5)_2O]$[36]) $[B(CH_3)_3(NH_3)]$[37])

$[BF_4]Me$[38]) $[B(CH_3)_3(OH)]K$[39])  Me[40])

Stickstoff

$[NH_4]X$ $[NRH_3]X$ $[NR_2H_2]X$ $[NR_3H]X$ $[NR_4]X$ $H_3N.MeX$.

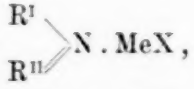
Auch Beryllium und Silicium gehorchen in der überwiegenden Mehrzahl ihrer Verbindungen der Koordinationszahl 4; alle diese Elemente gehören den kleinen Perioden an und gruppieren sich um den Kohlenstoff. Um so bemerkenswerter ist es, daß auch das zweiwertige Palladium und das zweiwertige Platin fast stets 4-zählig auftreten und daß die 4-Zähligkeit auch beim Nickel und Kupfer eine große Rolle spielt (vgl. weiter oben).

Die Koordinationszahl 3 haben Kupfer, Silber und Gold in den Komplexsalzen:

$[Cu(NH_3)_3]X$[41]) $[Ag(NH_3)_3]X$[42]) $[Au(NH_3)_3]Cl$[43])

$[Cu(SC(NH_2)_2)_3]X$[44]) $[Ag\,py_3]NO_3$[45]),

Stickstoff in den Nitraten $[NO_3]Me$ und in den Säure- und Salzverbindungen der Imine:



Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur in den Oniumsalzen (R = Wasserstoff oder Alkyl):

$[OR_3]X$ $[SR_3]X$ $[SeR_3]X$ $[TeR_3]X$,

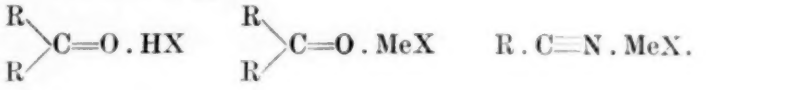
Sauerstoff auch in den Metallsalzhydraten und verwandten Verbindungen, Schwefel auch in den Sulfiten $[SO_3]Me_2$, schließlich die Halogene in den Oxosalzen:

$[ClO_3]Me$ $[BrO_3]Me$ $[JO_3]Me$.

Daß auch 2-Zähligkeit auftreten kann, zeigen u. a. die Komplexverbindungen des Wasserstoffs (vgl. weiter oben), dann die Cyanosalze:

$[Ag(CN)_2]Me$ [46] und $[Au(CN)_2]Me$ [47],

die Oxosalze $[ClO_2]Me$, die Jodoniumsalze $[JR_2]X$ und die Molekülverbindungen:



IV. Koordinationszahlen und sterischer Aufbau

Für den sterischen Aufbau der Komplexverbindungen und einfacher Krystallstrukturen kommen, wie wir sehen werden, nur einige wenige Bauprinzipien in Betracht.

Koordinationszahl 8*)

Über die Konfiguration der Komplexverbindungen mit 8-zähligen Zentralatomen wissen wir bisher recht wenig. Gut untersucht ist nur das Cyanosalz[1]):

$[Mo(CN)_8]K_4, 2H_2O$.

In ihm sind die 8 Cyanreste nicht — wie man zunächst glauben könnte — symmetrisch in Würfelecken um das Molybdänatom gelagert; vielmehr liegen die Cyanreste in den Ecken eines Dodekaeders mit 8 Spitzen und dreieckigen Seiten. Eine ähnliche Konfiguration treffen wir auch beim Zirkon $ZrSiO_4$ an, in welchem jedes Zirkonatom von je 8 Sauerstoffatomen umgeben ist.

Sonst aber haben wir in den Krystallen mit den Atomgruppen (Za_8) fast stets würfelförmige Konfiguration. So sind in den Krystallen der Metalle[2]):

V Ta Cr Mo W Fe Li Na K

die einzelnen Metallatome in Würfelecken von je 8 Metallatomen gleicher Art, in den Krystallen der Halogenide[3]):

β CsCl CsBr CsJ TlCl TlBr β TlJ

die Metallatome in Würfelecken von je 8 Halogenatomen und die Halogenatome in Würfelecken von je 8 Metallatomen umgeben.

*) Höhere Koordinationszahlen sind mit Sicherheit nur bei Krystallstrukturen nachgewiesen worden; auf sie soll hier nicht eingegangen werden.

In den Krystallen der Halogenide:

CaF_2 [4] SrF_2 [4] BaF_2 [4] EuF_2 [5] PbF_2 [4]

und der Oxyde:

CeO_2 [6] PrO_2 [7] ZrO_2 [8] ThO_2 [9] UO_2 [10] usw.

sind die Metallatome ebenfalls symmetrisch von 8 Liganden umlagert.

Den gleichen Bautypus finden wir auch in den Krystallen der folgenden Verbindungen:

$SiMg_2$ [11] $GeMg_2$ [12] $SnMg_2$ [11] $PbMg_2$ [11]
SLi_2 [13] SNa_2 [13] SCu_2 [13] $SeCu_2$ [13].

Hier stehen die Atome Si, Ge, Sn, Pb und S, Se in den Zentren von Würfeln, deren Ecken von Mg bzw. Li, Na und Cu-Atomen eingenommen werden.

Koordinationszahl 6

Die sterische Untersuchung der Komplexverbindungen mit 6-zähligen Zentralatomen hat gezeigt, daß sie alle octaedrisch gebaut sind. Plane und prismatische Lagerungen kommen hier nicht vor. Der Beweis hierfür wurde durch die Darstellung optisch aktiver und cis-trans-isomerer Verbindungen, und durch die Aufnahme von Röntgenogrammen erbracht. Auch Isomorphieerscheinungen sind zur Aufklärung der Konfigurationen herangezogen worden. Der Nachweis der octaedrischen Konfiguration ist bisher bei den Komplexverbindungen von nicht weniger als 28 Elementen gelungen:

Ti	Zr	Cr	Re	Cu	Zn	Cd	Hg
Fe	Ru	Os		Al	Ga	Tl	
Co	Rh	Ir		Si	Ge	Sn	Pb
Ni	Pd	Pt		As	Sb	Se	Te

Durch Aktivierungsversuche ließ sich die octaedrische Konfiguration der Komplexsalze folgender 14 Elemente bestimmen:

Zn^{II} Cd^{II} Ni^{II} Fe^{II} u. Fe^{III}
Cr^{III} Ru^{III} Co^{III} Rh^{III} Ir^{III} Al^{III} Ga^{III}
Ti^{IV} Pt^{IV} As^{V}

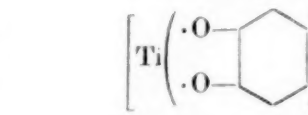
Einige wenige Beispiele aktivierter Verbindungen seien hier angeführt:

$[Zn\ en_3]X_2$ [14]) $[Cd\ en_3]X_2$ [15]) $[Ni\ dip_3]X_2$ [16]) $[Fe\ dip_3]X_2$ [17])

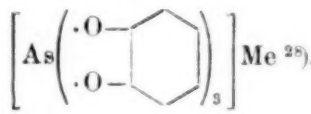
$[Cr(C_2O_4)_3]Me_3$ [18]) $[Fe(C_2O_4)_3]Me_3$ [19]) $[Co(C_2O_4)_3]Me_3$ [20]) $[Rh(C_2O_4)_3]Me_3$ [21])

$[Ir(C_2O_4)_3]Me_3$ [22]) $[Al(C_2O_4)_3]Me_3$ [23]) $[Ga(C_2O_4)_3]Me_3$ [24])

$[Ru\ py(NO)(C_2O_4)_2]Me$ [25]) $[Pt\ en_3]X_4$ [26])



Me_3 [27])



Me [28]).

Durch die Darstellung und Untersuchung cis-trans-isomerer Verbindungen, von denen die folgenden erwähnt seien:

$[en_2CrCl_2]X$ [29])	$[en_2CoCl_2]X$ [30])	$[(H_3N)_4RuCl_2]X$ [31])
cis- u. trans-Form	cis- u. trans-Form	cis- u. trans-Form
$[(H_3N)_4RuBr_2]X$ [32])	$[IrCl_4(C_2O_4)_2]Me$ [33])	$[py_2IrCl_4]Me$ [34])
cis- u. trans-Form	cis- u. trans-Form	cis- u. trans-Form

$[(H_3N)_2PtCl_4]$ [35])
cis- u. trans-Form

erhielten die Octaederformeln der Komplexsalze von Cr, Co, Ru, Ir und Pt eine weitere Stütze.

Die Tatsache, daß auch die beiden Komplexsalze:

$[py_2IrCl_4]$ [36]) und $[Pt(NH_3)_4(CH_3CN)_2]Cl_2$ [37])

mit vierwertigem Iridium und zweiwertigem Platin in cis-trans-isomeren Formen vorkommen, also ebenfalls octaedrisch gebaut sind, zeigt uns, daß die Konfiguration der Komplexsalze dieser Metalle unabhängig von ihrer Wertigkeit ist, denn in den erwähnten aktivierten Verbindungen von Iridium und Platin sind diese Metalle drei- bzw. vierwertig.

Beim zweiwertigen Nickel wird die aus der Aktivierbarkeit der Komplexsalze $[Ni\ dip_3]X_2$ erschlossene octaedrische Konfiguration der Radikale $[Ni\ a_6]$ durch die Krystallstrukturbestimmung der Salze:

$[Ni(OH_2)_6]SO_4$ [38]) $[Ni(OH_2)_6]SO_4, H_2O$ [39]) $[Ni(OH_2)_6][SiF_6]$ [40])

$[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ [41]) $[Ni(NO_2)_6]CaK_2$ [42])

auf das beste bestätigt. Mit der gleichen Methodik gelang es ferner, die octaedrische Konfiguration des Kobalt(II)-salzes

$[Co(NH_3)_6]Cl_2$ [43])

zu beweisen, so daß beim Kobalt, wie beim Iridium und Platin die Wertigkeit keinen Einfluß auf die Konfiguration hat.

Die Krystallstrukturuntersuchungen haben es ermöglicht, auch solche Elemente stereochemischen Betrachtungen zuzuführen, deren Komplexsalze keine Isomerieerscheinungen zeigen.

So wissen wir auf Grund von Röntgenogrammen, daß die Halogenosalze des dreiwertigen Thalliums

$$\begin{matrix}[TlCl_6]Me_3\ ^{44)}\\ [TlBr_6]Me_3\ ^{44)}\end{matrix}\quad [Tl_2Cl_9]Cs_3\ ^{44)} = \begin{bmatrix}Cl\cdot & \cdot Cl\cdot & \cdot Cl\\ Cl\cdot Tl\cdot & Cl\cdot Tl\cdot & Cl\\ Cl\cdot & \cdot Cl\cdot & \cdot Cl\end{bmatrix}Cs_3$$

und die Halogenosalze der vierwertigen Elemente:

Re Si Ge Sn Pb Se Te:

$[ReCl_6]Me_2$ [45]) $[SiF_6]Me_2$ [47]) $[GeCl_6]Me_2$ [47])

$[SnCl_6]Me_2$ [49]) $[PbCl_6]Me_2$ [49]) $[SeCl_6]Me_2$ [51]) $[TeCl_6]Me_2$ [52])

$[PtCl_6]Me_2$ [49]) $[PdCl_6]Me_2$ [49])

und die Hydroxosalze des fünfwertigen Antimons:

$[SbF_4(OH)_2]Me$ [48]) und $[Sb(OH)_6]Me$ [50])

octaedrisch gebaute Radikale $[Za_6]$ enthalten.

Ihnen schließen sich die wasserhaltigen Chlorokupfersalze:

$[Cu(OH_2)_2Cl_4]Me_2$ [53])

mit trans-gestellten H_2O-Molekülen und das Zinksalz-hydrat:

$[Zn(OH_2)_6](BrO_3)_2$ [54])

an.

Die Krystallstrukturbestimmungen haben nun über die bisher geschilderten Ergebnisse hinaus gezeigt, daß in vielen Fällen auch dann Sechsergruppen Za_6 vorhanden sind, wenn die empirischen Formeln auf Radikale mit niedrigeren Koordinationszahlen schließen lassen. Nur handelt es sich bei diesen Sechsergruppen nicht um abgeschlossene wahre Radikale, die eine mehr oder weniger selbständige Existenz führen, sondern um Gruppen, die fortlaufend durch den ganzen Krystall hindurch so miteinander verknüpft sind, daß die einzelnen Octaeder gemeinschaftliche Ecken haben.

So sind Magnesium und Nickel in den Fluorosalzen

MgF_3Me [55]) und NiF_3Me [56])

nicht etwa 3-, sondern 6-zählig, indem in ihren Krystallen octaedrische Baugruppen:

MgF_6 und NiF_6

vorhanden sind. 6-zählig sind ferner Aluminium in den Fluorosalzen:

AlF_4Tl [57] und AlF_5Tl_2 [57]

und Cadmium und Quecksilber in den Chlorosalzen:

$CdCl_3(NH_4)$ [58] $HgCl_3(NH_4)$ [58] $HgCl_4K_2, H_2O$ [58]

Auch $CuSO_4, 5H_2O$ [60] enthält octaedrische Baugruppen. Die Kupferatome liegen in der Mitte von Octaedern, deren Ecken von $4H_2O$-Molekülen und 2O-Atomen, die $2SO_4$-Resten angehören, besetzt sind.

Ferner haben die Oxosalze:

NbO_3Na [61] und TiO_3Ca [62] usw.

octaedrische Baugruppen; in ihren Krystallen sind die Niob- bzw. Titanatome in Octaederecken von je 6 Sauerstoffatomen umgeben. Auf ähnliche Verhältnisse stoßen wir bei den Spinellen [63] der allgemeinen Formel:

$$\overset{III}{Me_2O_3}, \overset{II}{MeO}$$

und bei den Verbindungen:

Al_2SiO_5 [64] und $Al(PO_3)_3$ [65],

in denen die dreiwertigen Metallatome Zentren von Octaedern sind.

Wahrscheinlich haben wir auch in den Lithiumsalzhydraten

$LiJ, 3H_2O$ [66] und $Li(ClO_4), 3H_2O$ [66]

6-zählige Metallatome; es sollen hier die Baugruppen $Li(OH_2)_6$ vorhanden sein.

Daß man auch Isomorphiebeziehungen zur Konfigurationsbestimmung heranziehen kann, geht aus folgendem hervor.

Die Halogenosalze:

$[OsCl_6]Me_2$ [67] $[OsBr_6]Me_2$ [67] $[SbCl_6]Me_2$ [68]

sind mit den Chloroplatinaten $[PtCl_6]Me_2$ isomorph; ebenso ist das Fluorosalz $[GeF_6]Cs_2$ [69] isomorph mit dem Fluorosilicat $[SiF_6]Cs_2$. Da wir nun durch Krystallstrukturbestimmungen wissen, daß die komplexen Radikale der Hexacidoplatinate und der Hexafluorosilicate octaedrisch gebaut sind, so gilt das gleiche für die entsprechenden Halogenosalze des Osmiums, Antimons und Germaniums.

Aus der Isomorphie der Hydroxosalze:

$[Sn(OH)_6]Me_2$ [70] und $[Pb(OH)_6]Me_2$ [71]

mit den Hydroxoplatinaten $[Pt(OH)_6]Me_2$ müssen wir ebenfalls auf die Octaederstruktur ihrer Radikale schließen, da ja der octaedrische Bau der Komplexverbindungen des vierwertigen Platins einwandfrei feststeht.

Während sich so zeigen läßt, daß die komplexen Verbindungen mit 6-zähligen Zentralatomen stets octaedrisch gebaut sind, hat sich herausgestellt, daß die Krystalle von Verbindungen erster Ordnung — insoweit 6-Zähligkeit herrscht — sowohl octaedrische wie auch prismatische Baugruppen enthalten können. Das octaedrische Bauprinzip überwiegt allerdings bei weitem.

Nach dem octaedrischen Prinzip sind zunächst zahlreiche Krystalle gebaut, die dem einfachen Typus AB entsprechen. Die Octaeder, die sich bei diesen Verbindungen sowohl um A wie um B ausbilden, können entweder symmetrisch oder mehr oder weniger verzerrt sein; doch wollen wir hierauf im folgenden keine Rücksicht nehmen, da es nur auf den allgemeinen Bauplan ankommt.

Als Beispiele seien die folgenden Verbindungen erwähnt [72]:

LiF	LiCl	LiBr	LiJ	
NaF	NaCl	NaBr	NaJ	AgF [74] AgCl [74] AgBr [74]
KF	KCl	KBr	KJ	TlF [75]
RbF	RbCl	RbBr	RbJ	
CsF	α-CsCl [73]			

CaO	CaS	CaSe	CaTe	MgO	MgS	MgSe	PbTe [76]
SrO	SrS	SrSe	SrTe		EuS [77]	EuSe [77]	EuTe [77]
BaO	BaS	BaSe	BaTe	CoO			

CeAs [78]	CeSb [78]			
PrAs [78]	PrSb [78]	ScN	VN	NbN
LaAs [78]	LaSb [78]		ZrN	TiN

TiC ZrC VC NbC TaC

Bei den Krystallen der Verbindungen des Typus AB_2 kann die Lagerung der Atome B um die Atome A ebenfalls

octaedrisch sein; die Atome B haben hier aber eine geringere Zähligkeit als 6. Nach diesem Schema sind z. B. die Krystalle einiger Halogenide und Oxyde gebaut:

CdJ_2 [79]) $HgCl_2$ [80]) $HgBr_2$ [81]) TeO_2 [82]) VO_2 [83]) MoO_2 [84]) RuO_2 [85])

Auch das Chromtrioxyd [86]), das dem Typus AB_3 entspricht, hat im krystallisierten Zustand in bezug auf Chrom octaedrische Struktur; die Gruppen CrO_6 bilden völlig symmetrische Octaeder.

Besonders interessant aber ist der Krystallbau der folgenden Verbindungen des Typus AB:

β-NiS [87]) β-NiSe [87]) NiTe [87]) CoS [87]) CoSe [87]) CoTe [87])
NiAs [87]) NiSb [87]) CoSb [87])

FeS [87]) FeSe [87]) CrSb [88]) MnSb [88])
FeSb [87])

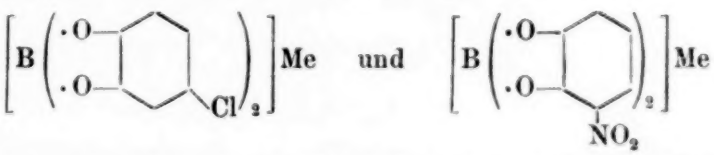
Die Metalloide stehen hier inmitten dreikantiger Prismen, in deren Ecken sich je 6 Metallatome (Ni, Co, Fe, Cr, Mn) befinden. Die Lagerung um die Metallatome ist bei diesen Verbindungen wiederum eine octaedrische.

Koordinationszahl 4

Die Radikale der Komplexverbindungen mit 4-zähligen Zentralatomen können tetraedrisch oder plan gebaut sein. Das gleiche gilt für die Baugruppen Za_4 in den Krystallen zahlreicher Verbindungen erster Ordnung.

a) Tetraedrische Konfiguration

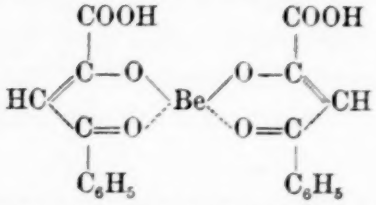
Tetraedrisch gebaut sind vor allem die komplexen Verbindungen derjenigen Elemente, die im periodischen System in der Nähe des Kohlenstoffs stehen, so die Komplexsalze des Bors, von denen die Verbindungen [89]):



aktiviert werden konnten. Die Tatsache, daß das Fluorosalz $[BF_4]NO$ [90]) isomorph mit dem sicher tetraedrisch gebauten Perchlorat $[ClO_4]NH_4$ ist, beweist, daß auch in Fluoroboraten

das tetraedrische Bauprinzip herrscht*). In dem Borosilicat Danburit[91]) sind die tetraedrischen Baugruppen BO_4 vorhanden.

Dem Bor schließt sich in konfigurativer Hinsicht ganz das Beryllium an; denn es gelang, die Komplexsäure[92])



zu aktivieren, und die tetraedrische Struktur der Salze:

$[Be(OH_2)_4]SO_4$ [93]) und $[BeF_4](NH_4)_2$ [94])

auf röntgenographischem Wege sicherzustellen**).

Auch der Stickstoff fügt sich in diese Elementenreihe ein; es ist ja längst bekannt, daß die Ammoniumsalze tetraedrisch gebaut sind; die Aktivierung der quaternären Ammoniumsalze des Typus [N a b c d]X erbrachte den Beweis hierfür.

Vor allem aber leiten sich vom Silicium geradezu zahllose tetraedrisch gebaute Verbindungen ab; wir brauchen hier nur an die Quarzarten und die mannigfachen Silicatmineralien zu erinnern.

Auch für die Phosphate $[PO_4]Me_3$ [95]), die Sulfate $[SO_4]Me_2$ [96]), die Aminosulfonate $[NH_2.SO_3]Me$ [97]) und die Perchlorate $[ClO_4]Me$ [98]) hat man auf röntgenographischem Wege Tetraederkonfiguration nachweisen können. Zum gleichen Resultat ist man bei den Oxo- und Peroxosalzen der Schwermetalle Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Mangan und Rhenium gekommen (Aufnahme von Röntgenogrammen), denen wir noch einige Oxosalze des Phosphors und Jods anschließen wollen:

$[Nb(O_2)_4]Me$ [99]) $[Ta(O_2)_4]Me_3$ [99]) $[Cr(O_2)_4]Me_3$ [99])

$[CrO_4]Me_2$ [100]) $[CrO_3F]Me$ [101]) $[OsO_3N]K$ [102])

$[MoO_4]Ca$ [104]) $[WO_4]Ca$ [105])

$[MnO_4]Ag$ [103]) $[ReO_4]Me$ [106])

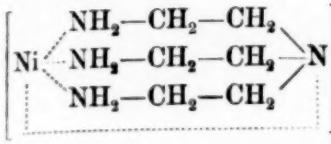
$[JO_4]Me$ [104]) $[PO_2H_2](NH_4)$ [107]) $[P_2O_7]Zr$ [108])

---

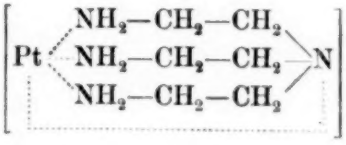
*) Vgl. vor allem auch die röntgenographischen Messungen der Salze $[BF_4]Me$ [90]).

**) Auch $[Zn(NH_3)_2Cl_2]$ ist tetraedrisch gebaut (Strukturberichte IV, S. 31).

Wahrscheinlich besitzen auch die beiden folgenden Komplexsalze des Nickels[109]) und Platins[109]) eine tetraedrische Konfiguration:



und



denn nur unter dieser Voraussetzung lassen sich diese Salze modellmäßig aufbauen. Im allgemeinen aber sind die Komplexsalze des 4-zähligen Nickels und des 4-zähligen Platins plan gebaut.

Recht bemerkenswert ist auch die Tatsache, daß das einwertige Kupfer in dem Cyanosalz $[Cu(CN)_4]K_3$ die vier Liganden tetraedrisch um sich gruppiert, während für das zweiwertige Kupfer die plane Lagerung charakteristisch ist.

Eine eigenartige tetraedrische Konfiguration besitzt das Oxofluorsalz $[JO_2F_2]K$[111]), die durch das folgende Symbol:

wiedergegeben werden kann.

Auch die Krystalle von Verbindungen erster Ordnung können tetraedrische Baugruppen besitzen. Das gilt z. B. für die Krystalle der folgenden Verbindungen des Typus AB, in denen jedes Atom A tetraedrisch von 4 Atomen B und jedes Atom B in gleicher Weise von 4 Atomen A umgeben ist[112]):

			CuCl	CuBr	CuJ			
BeO	BeS	BeSe	BeTe		AlN	AlP	AlAs	AlSb
			MgTe		GaN	GaP	GaAs	GaSb
ZnO	ZnS	ZnSe	ZnTe		InN	InP		
	CdS	CdSe	CdTe					
	HgS	HgSe	HgTe			SnSb	CSi	

Von Verbindungen des Typus A_2B, in deren Krystallen um jedes Atom A in Tetraederecken 4 Atome B gelagert sind, während die Gruppierung um die Atome B eine kubische ist, seien hier die folgenden erwähnt[111]):

Li_2O Li_2S Cu_2S Cu_2Se
Na_2S

F_2Ca F_2Sr F_2Ba F_2Cd
O_2Ce O_2Pr O_2Zr O_2Th O_2U

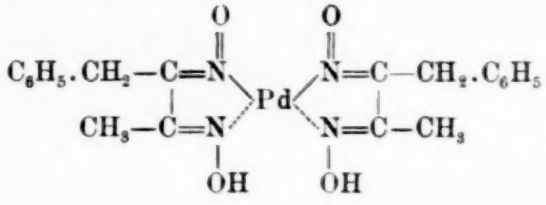
Mg_2Si Mg_2Sn Mg_2Pb

Im Quarz[114]) ist zum Unterschied von den bisher erwähnten Verbindungen A_2B jedes Siliciumatom in Tetraederecken von 4 Sauerstoffatomen umgeben, während jedes Sauerstoffatom 2 Siliciumatome bindet. Ganz analog ist der Krystallbau des Germaniumdioxyds GeO_2 [115]). Auch in den Krystallen des Germaniumnitrids Ge_3N_4 [116]) herrscht in bezug auf das Germanium tetraedrische Gruppierung.

b) Plane Konfiguration

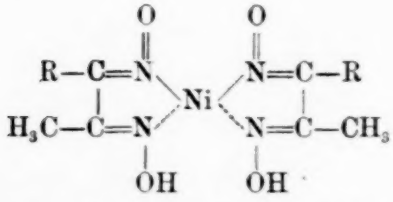
Daß die Komplexverbindungen des zweiwertigen Platins[117]) plan gebaut sind, ist allbekannt. Beweisend für ihre plane Konfiguration ist das Fehlen von Asymmetrieisomerie, ferner das Auftreten von cis-trans-Isomerie bei fast sämtlichen Verbindungen des Typus $[Pt\,a_2\,b_2]$. Ergänzend ließ sich für das Chlorosalz $[PtCl_4]K_2$ [118]) auf röntgenographischem Wege zeigen, daß die 4 Chloratome in den Ecken eines Quadrats sitzen, dessen Mittelpunkt vom Platinatom eingenommen wird.

Dem zweiwertigen Platin schließen sich in jeder Beziehung das zweiwertige Palladium und das zweiwertige Nickel an. Für die Verbindungen:



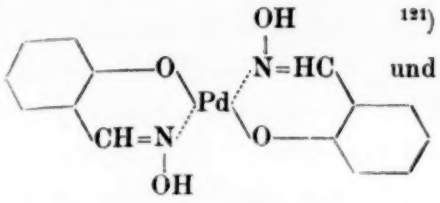
[119])

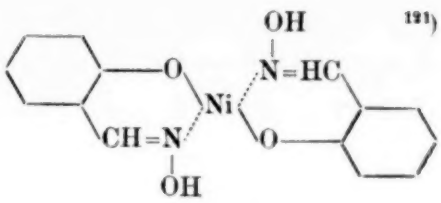
und



[120])

folgt die plane Konfiguration aus der Tatsache, daß sie in cis-trans-isomeren Formen auftreten, für die Verbindungen:

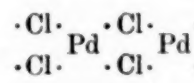


[121] und


[121]

aus den Krystallstrukturbestimmungen, die überdies ergeben haben, daß trans-Formen vorliegen.

Recht interessant ist die Tatsache, daß die Krystalle des Palladium(II)-chlorids aus endlosen, planen Ketten der folgenden Art:

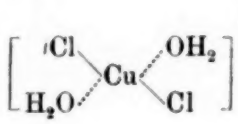


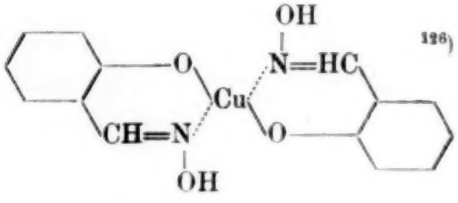
bestehen (Fadenmoleküle)[122].

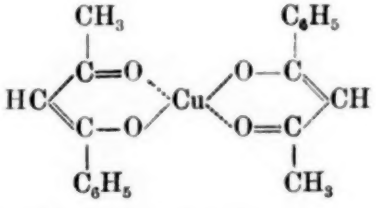
Da man bei den Verbindungen des zweiwertigen Kobalts

$[Co(NH_3)_2Cl_2]$[123] und $[Co\,py_2\,Cl_2]$[124]

cis-trans-Isomerie aufgefunden hat, so sind auch sie plan gebaut. Die gleiche Bauart haben nach den Ergebnissen der Krystallstrukturanalyse auch die Komplexsalze des zweiwertigen Kupfers



[125]


[126]


[127]

Daß nach den Aussagen der Röntgenogramme auch Phthalocyanin-kupfer[128], -platin, -beryllium, -magnesium, -zink, -cadmium usw. plan gebaut sind, war vorauszusehen; diese Lagerung ist eine zwangsläufige Folge ihrer Konstitution, wie eine Modellbetrachtung ohne weiteres zeigt. Für die Metallverbindungen der Porphyrine und für die Chlorophylle gilt das gleiche.

Zum Schluß sei noch auf die folgenden Komplexverbindungen des ein- und dreiwertigen Goldes hingewiesen:

$[Au^{I}\,dip(CN)_2]K$ [129] $[Au^{I}\,phen(CN)_2]K$ [129] $[AuBr_4]K,\,2H_2O$ [a] [130],

deren Radikale ebenfalls plan gebaut sind[b]. Die Wertigkeit des Zentralatoms spielt also in diesem Falle keine Rolle, während ja — wie wir weiter oben sahen — die Konfiguration der Komplexverbindungen des 4-zähligen Kupfers je nach seiner Wertigkeit entweder plan (Wertigkeit II) oder tetraedrisch (Wertigkeit I) ist[c].

Koordinationszahl 3

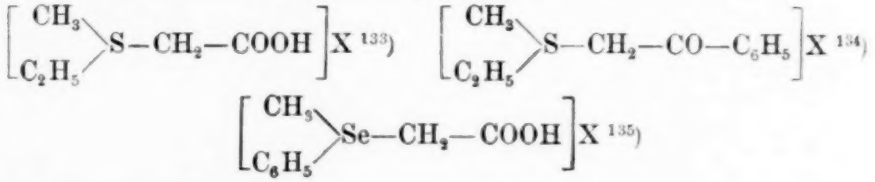
Drei Liganden können um ein Zentralatom entweder so angeordnet sein, daß das ganze Radikal Za_3 in einer Ebene liegt oder aber so, daß sie sich in den drei Ecken der Grundfläche einer dreikantigen Pyramide befinden, deren Spitze vom „Zentralatom" selbst eingenommen wird[d].

Pyramidal gebaut sind nach röntgenographischen Bestimmungen z. B. die Sulfite $[SO_3]Me_2$ [131] und die Bromate $[BrO_3]Me$ [132].

Ihnen schließen sich die Sulfonium- und Selenoniumsalze

$$[SR_3]X \quad \text{und} \quad [SeR_3]X$$

an, deren pyramidale Konfiguration daraus folgt, daß die asymmetrisch gebauten Verbindungen der Reihe:



aktiviert werden können.

Nach röntgenographischen Messungen sind hingegen die Radikale CO_3 [136] und NO_3 [137] in den Krystallen der Salze $[CO_3]Me_2$ und $[NO_3]Me$ plan gebaut. Das gleiche gilt für die

---

[a] Die beiden H_2O-Moleküle gehören nicht zum Komplex.

[b] Die Verbindungen des einwertigen Goldes sind wahrscheinlich nur annähernd plan gebaut.

[c] Besonders interessant ist auch die plane Bauart von $[JCl_4]K$ (Strukturberichte VI, S. 20).

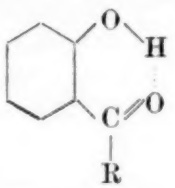
[d] Entsprechend der Konfiguration des Ammoniaks.

Baugruppen Ba_3 der Metaborate [138]) BO_2K und B_2O_4Ca und des Bornitrids [139]) BN. In den Krystallen der Metaborate ist jedes Boratom in den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks fast plan von je 3 Sauerstoffatomen umgeben. In den Krystallen des Bornitrids sind sowohl das Boratom wie auch das Stickstoffatom 3-zählig; sie enthalten plane Baugruppen BN_3 und NB_3, die so miteinander verknüpft sind, daß ein graphitartiges Gitter entsteht.

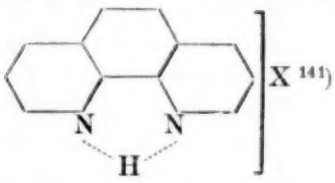
Koordinationszahl 2

Von den Komplexverbindungen mit 2-zähligen Zentralatomen ist bisher vor allem das Cyanosalz $[Ag(CN)_2]K$ [140]) näher untersucht worden. Nach röntgenographischen Messungen liegen in dieser Verbindung das Silberatom und die beiden Cyanreste in einer geraden Linie (lineare Bauart), ähnlich wie im Kohlendioxyd CO_2 das Kohlenstoffatom und die beiden Sauerstoffatome linear gelagert sind.

Bei den cyclisch gebauten Komplexverbindungen des 2-zähligen Wasserstoffs, z. B. bei den Verbindungen:



und



[141])

müssen wir wegen des Ringschlusses annehmen, daß im ersteren Falle Haupt- und Nebenvalenz, in letzterem Falle die beiden Nebenvalenzen des Wasserstoffs gewinkelt zueinander stehen, ähnlich wie die beiden Hauptvalenzen des Sauerstoffs im Wasser und im Quarz. Ob das gleiche auch für die „offenen" komplexen Wasserstoffverbindungen gilt, wissen wir noch nicht.

Literatur*)

Abschnitt I

[1]) Remy, Bd. II, S. 341. — [2]) A. H. Grünberg, C. **1935**, I, 870; Fr. Mann u. Mitarb., J. chem. Soc. (London) **1935**, 1642. — [3]) J. Lang, J. prakt. Chem. [1] **83**, 421 (1861); W. Gibbs, J. prakt. Chem. [1] **91**, 172 (1864). — [4]) Werner-Pfeiffer, S. 105. — [5]) Strukturberichte I, S. 431;

*) Abkürzungen: 1. dip = α,α′-Dipyridyl, 2. en = Äthylendiamin, 3. phen = o,o′-Phenanthrolin, 4. py = Pyridin.

Remy, Bd. II, S. 340. — [6]) W. Biltz u. W. Stollenwerk, Z. anorg. Chem. **119**, 97 (1921). — [7]) V. Kohlschütter, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 1151 (1903). — [8]) E. G. Cox, J. chem. Soc. (London) **1936**, 775. — [9]) Remy, Bd. II, S. 381, 382. — [10]) P. Pfeiffer u. H. Glaser, J. prakt. Chem. [2] **151**, 143 (1938). — [11]) H. Ley, Z. Elektrochem. angew. phys. Chem. **10**, 954 (1904); G. Bruni u. C. Fornara, C. **1904**, II, 824; G. Bruni, Z. Elektrochem. angew. phys. Chem. **11**, 93 (1905). — [12]) Remy, Bd. II, S. 389. — [13]) Strukturberichte I, S. 367. — [14]) P. Pfeiffer, Th. Fleitmann u. T. Inoue, Z. anorg. Chem. **192**, 345 (1930); vgl. auch J. V. Dubsky u. J. Trtlek, J. prakt. Chem. [2] **140**, 47 (1934). — [15]) Strukturberichte III, S. 84. — [16]) W. Biltz u. W. Stollenwerk, Z. anorg. Chem. **114**, 176 (1920); **119**, 97 (1921). — [17]) P. Pfeiffer u. H. Christeleit, Stiasny-Festschrift 1937. — [18]) L. Kahlenberg u. R. K. Brewer, C. **1908**, II, 954. — [19]) Strukturberichte I, S. 72. — [20]) W. Hieber u. F. Mühlbauer, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 2149 (1928); G. A. Barbieri, Atti R. Acad. dei Lincei Roma (V) **21**, II, 28, 151 (1918). — [21]) Yuichi Nakatsuka, C. **1937**, I, 314. — [22]) Werner-Pfeiffer, S. 196. — [23]) F. M. Jaeger u. J. A. van Dijk, C. **1937**, I, 41. — [24]) Werner-Pfeiffer, S. 105. — [25]) Ebenda, S. 126. — [26]) u. [27]) Remy, Bd. II, S. 130. — [28]) G. Bähr, Diss. Leipzig 1939. — [29]) Remy, Bd. II, S. 270—271. — [30]) F. M. Jaeger u. J. A. van Dijk, C. **1934**, II, 2512. — [31]) Renè-Emile Breuil, C. **1936**, I, 301. — [32]) Werner-Pfeiffer, S. 105 u. 237. — [33]) Werner-Pfeiffer, S. 195; Remy, Bd. II, S. 277. — [34]) Werner-Pfeiffer, S. 105. — [35]) Werner-Pfeiffer, S. 124 u. 374; W. Thomas, C. **1921**, III, 1229. — [36]) Remy, Bd. II, S. 336. — [37]) A. Werner u. A. P. Smirnoff, Helv. chim. Acta III, 472 (1920). — [38]) Fr. Puche, C. **1938**, I, 4433. — [39]) Werner-Pfeiffer, S. 124; C. Gialdini, Gazz. **38**, II, 492 (1908). — [40]) Werner-Pfeiffer, S. 361; M. Delépine, C. r. **175**, 1075, 1211, 1409 (1922). — [41]) M. Delépine-Farel, C. **1936**, I, 305. — [42]) Fr. Puche, C. **1938**, I, 4432. — [43]) Fr. Ephraim u. F. Ammann, Helv. chim. Acta **16**, 1273 (1933). — [44]) Remy, Bd. II, S. 89. — [45]) Ebenda S. 90. — [46]) Ebenda S. 91. — [47]) Fr. Ephraim u. C. Ammann, Helv. chim. Acta **16**, 1273 (1933). — [48]) u. [49]) Remy, Bd. II, S. 92. — [50]) Strukturberichte I, S. 74. — [51]) A. Piccini, Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, Ref. 586 (1888). — [52]) Dammer, Lehrbuch Bd. III, S. 740. — [53]) Remy, Bd. II, S. 103. — [54]) G. Marchetti, Z. anorg. allg. Chem. **10**, 66 (1895). — [55]) Strukturberichte I, S. 158. — [56]) Jalo Ant-Wuorinen, C. **1940**, II, 2281. — [57]) R. F. Weinland u. L. Storz, Z. anorg. allg. Chem. **54**, 223 (1907). — [58]) Remy, Bd. I, S. 213. — [59]) Strukturberichte I, S. 76. — [60]) C. J. Brown u. E. G. Cox, J. chem. Soc. (London) **1940**, 1. — [61]) Strukturberichte II, S. 74. — [62]) K. Freudenberg, Stereochemie S. 1174. — [63]) Ebenda S. 1164. — [64]) Ebenda S. 1162.

Abschnitt II

[1]) T. Tsumaki, Bull. chem. Soc. Japan **13**, 252 (1938); C. **1939**, I, 4022. — [2]) Werner-Pfeiffer, S. 56. — [3]) A. Werner, Ber. dtsch.

chem. Ges. **45**, 1228 (1912); F. M. Jaeger, C. **1937**, II, 1334. — [4]) S. M. Jörgensen, J. prakt. Chem. [2] **34**, 394 (1886). — [5]) W. W. Lebedinski, C. **1937**, II, 2809. — [6]) W. W. Lebedinski, C. **1936**, II, 2113. — [7]) W. W. Lebedinski u. S. F. Ssilin, C. **1938**, I, 1554. — [8]) W. W. Lebedinski, C. **1935**, I, 1029. — [9]) Fr. Pucke, Ann. chim. [11] **9**, 233 (1938). — [10]) Werner-Pfeiffer, S. 105. — [11]) E. Leidié, C. r. **111**, 106 (1890). — [12]) A. Werner, Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 1954 (1914); F. M. Jaeger, C. **1918**, I, 166; M. Delépine, C. **1935**, I, 1685. — [13]) Werner-Pfeiffer, S. 185. — [14]) A. Werner u. A. P. Smirnoff Helv. chim. Acta III, 472 (1920). — [15]) Remy, Bd. II, S. 336. — [16]) A. Werner u. O. de Vries, Liebigs Ann. Chem. **364**, 77 (1908). — [17]) M. Delépine, C. r. **175**, 1075, 1211 (1922). — [18]) Werner-Pfeiffer, S. 139; M. Delépine, C. r. **146**, 1269 (1908). — [19]) Fr. Pucke, Ann. chim. [11] **9**, 233 (1938); C. **1938**, I, 4433. — [20]) M. Delépine, C. r. **159**, 239 (1914); F. M. Jaeger, C. **1919**, I, 1002. — [21]) Remy, Bd. II, S. 53. — [22]) W. C. Schumb u. R. F. Sundström, C. **1933**, II, 33. — [23]) u. [24]) Remy, Bd. II, S. 54. — [25]) Strukturberichte I, S. 74. [26]) Strukturberichte I, S. 144. — [27]) M. v. Stackelberg, Z. physik. Chem. (B) **27**, 50 (1934). — [28]) Strukturberichte I, S. 431. — [29]) W. Dilthey, P. Eduardoff u. F. J. Schumacher, Liebigs Ann. Chem. **344**, 300 (1906). — [30]) Werner-Pfeiffer, S. 233; P. Pfeiffer u. W. Christeleit, Z. anorg. Chem. **239**, 133 (1938). — [31]) Pfeiffer, Molekülverbindungen S. 244; R. Scholl u. A. Zinke, Ber. dtsch. chem. Ges. **51**, 1419 (1918) usw. — [32]) Remy, Bd. I, S. 215. — [33]) P. Pfeiffer, Th. Fleitmann u R. Hansen, J. prakt. Chem. [2] **128**, 58 u. 59 (1930). — [34]) R. Samuel, A. A. H. Khan u. N. Ahmad, C. **1933**, II, 3801; R. Hultgren, C. **1934**, II, 2361. — [35]) P. Pfeiffer, Th. Fleitmann u. R. Hansen, J. prakt. Chem. [2] **128**, 59 u. 60 (1930). — [36]) Werner-Pfeiffer, S. 304. — [37]) P. A. Barrett, C. E. Dent u. R. P. Linstead, C. **1937**, I, 3636. — [38]) Strukturberichte I, S. 150. — [39]) P. Pfeiffer, Th. Fleitmann u. R. Hansen, J. prakt. Chem. [2] **128**, 61 (1930). — [40]) R. Andress u. J. Gundermann, C. **1934**, I, 3437. — [41]) Pfeiffer, Molekülverbindungen S. 43. — [42]) Ebenda S. 193. — [43]) Strukturberichte I, S. 117 usw. — [44]) Ebenda S. 158. — [45]) Ebenda S. 295. — [46]) P. Pfeiffer u. Mitarb., J. prakt. Chem. [2] **149**, 224 (1937). — [47]) Strukturber. I, S. 77. — [48]) P. Pfeiffer, Th. Fleitmann u. T. Inoue, Z. anorg. Chem. **192**, 346 (1930); Strukturberichte IV, S. 63. — [49]) P. Neogi u. G. Kr. Mukherjee, C. **1935**, I, 545. — [50]) Strukturberichte I, S. 158. — [51]) Ebenda S. 295. — [52]) Ebenda S. 77. — [53]) P. A. Barett, C. E. Dent u. R. P. Linstead, C. **1937**, I, 3636. — [54]) P. Pfeiffer, Th. Fleitmann u. T. Inoue, Z. anorg. Chem. **192**, 363 (1930). — [55]) Ebenda S. 346. — [56]) Strukturberichte I, S. 77. — [57]) P. Pfeiffer, S. v. Müllenheim u. K. Quehl, J. prakt. Chem. [2] **136**, 250 (1933). — [58]) P. Pfeiffer u. W. Christeleit, Z. anorg. Chem. **239**, 143 (1938). — [59]) Strukturberichte II, S. 20. — [60]) Ebenda S. 18. — [61]) C. H. Mac Gillavry, J. H. de Wilde u. J. M. Bijvoet, Z. Krist. **100**, 212 (1938). — [62]) C. A. Kraus, J. Amer. chem. Soc. **30**, 653 (1908); W. Biltz und

G. Hüttig, Z. anorg. Chem. **114**, 241 (1920). — [63]) G. Fr. Smith u. E. G. Koch, C. **1936**, I, 32. — [64]) Werner-Pfeiffer, S. 195. — [65]) Pharm. Ztg. **62**, 603 (1917). — [66]) Strukturberichte I, 73. — [67]) M. v. Stackelberg, Z. physik. Chem. (B) **9**, 437 (1930). — [68]) Strukturberichte I, 292. — [69]) G. Hüttig, Z. anorg. Chem. **123**, 31 (1922); **124**, 322 (1922); **125**, 269 (1922). — [70]) P. Pfeiffer u. W. Christeleit, Z. anorg. Chem. **239**, 140—142 (1938). — [71]) Strukturberichte I, S. 148. — [72]) Remy, Bd. I, S. 220. — [73]) Vgl. Anm. 62. — [74]) P. Pfeiffer u. W. Christeleit, Z. anorg. Chem. **239**, 133 (1938). — [75]) Werner-Pfeiffer, S. 195. — [76]) Strukturberichte I, S. 74. — [77]) Vgl. Anm. 69. — [78]) R. F. Weinland, A. Alber u. J. Schweiger, Arch. pharm. **254**, 521 (1916). — [79]) Vgl. Anm. 70. — [80]) Vgl. Anm. 72. — [81]) Vgl. Anm. 62. — [82]) G. Fr. Smith u. E. G. Koch, C. **1936**, I, 32. — [83]) Strukturberichte I, S. 74. — [84]) Vgl. Anm. 69. — [85]) Vgl. Anm. 70. — [86]) Strukturberichte I, S. 150. — [87]) Remy, Bd. I (1. Aufl.), S. 220.

Abschnitt III

[1]) Literatur über die Verbindungen der Erdalkalimetalle vgl. unter Abschnitt II; über die Bleiverbindungen vgl. W. Biltz u. W. Fischer, Z. anorg. Chem. **124**, 230 (1922). — [2]) J. L. Hoard u. H. H. Nordsieck, C. **1940**, I, 831; A. Chilesotti, C. **1905**, I, 597; A. Rosenheim, Z. anorg. Chem. **54**, 97 (1907); K. v. d. Heide u. K. A. Hofmann, Z. anorg. allg. Chem. **12**, 277 (1896); O. Olsson, Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 917 (1914); O. Collenberg, Z. anorg. Chem. **102**, 247 (1918). — [3]) Remy, Bd. II, S. 70. — [4]) Werner-Pfeiffer, S. 120. — [5]) F. P. Venable u. Ch. Baskerville, J. Amer. chem. Soc. **19**, 13 (1897); C. **1897**, I, 905. — [6]) P. T. Cleve, Bull. [II] **21**, 122 (1874). — [7]) C. Rammelsberg, Ann. Phys. **59**, 23 (1893). — [8]) C. Marignac, J. **1859**, 106. — [9]) H. L. Wells u. W. K. Wallbridge, J. Amer. chem. Soc. **28**, 259 (1902); C. **1902**, II, 1306. — [10]) Strukturberichte I, S. 74 und 75; Remy, Bd. I, S. 168; Remy, Bd. II, S. 508. — [11]) bis [16]) Strukturberichte I, S. 150. — [17]) Remy, Bd. II, S. 538. — [18]) Strukturberichte I, S. 150. — [19]) und [20]) Remy, Bd. I, S. 220. — [21]) bis [26]) Strukturberichte I, S. 150. — [27]) O. Hassel und H. Mark, Z. Physik **27**, 89 (1924). — [28]) P. Pfeiffer, Z. anorg. Chem. **105**, 30 (1918). — [29]) u. [30]) Strukturberichte I, S. 144. — [31]) bis [33]) Strukturberichte I, S. 74. — [34]) W. G. Mixter, Am. **2**, 157 (1880/81). — [35]) G. Patein, C. r. **113**, 86 (1891). — [36]) M. V. Gasselin, C. **1892**, I, 736; **1893**, II, 237. — [37]) E. Frankland, Liebigs Ann. Chem. **124**, 129 (1862); A. Stock u. F. Zeidler, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 531 (1921). — [38]) Werner-Pfeiffer, S. 49; Pfeiffer, Molekülverbindungen S. 203. — [39]) Pfeiffer, ebenda S. 203 — [40]) A. Böeseken u. J. A. Mys, C. **1925**, II, 1137. — [41]) W. Biltz u. W. Stollenwerk, Z. anorg. Chem. **119**, 97 (1921). — [42]) Ebenda **114**, 176 (1920); **119**, 97 (1921). — [43]) F. Meyer, C. r. **143**, 280 (1906); C. **1906**, II, 856. — [44]) V. Kohlschütter, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 1151 (1903). — [45]) L. Kahlenberg u. R. K. Brewer, C. **1908**, II, 954. — [46]) Strukturberichte III, S. 84. — [47]) Ch. S. Gibson, C. **1938**, I, 2517.

Abschnitt IV

[1]) J. L. Hoard u. H. H. Nordsieck, C. **1940**, I, 831. — [2]) Strukturberichte I, S. 32—61. — [3]) Ebenda S. 75; Remy, Bd. I, S. 168; Bd. II, S. 508. — [4]) Strukturberichte I, S. 148. — [5]) Remy, Bd. II, S. 538. — [6]) bis [11]) Strukturberichte I, S. 150. — [12]) B. 75 A, 53 (1942), Nachruf auf E. Zintl. — [13]) Strukturberichte I, S. 150. — [14]) P. Neogi u. G. Kr. Mukherjee, C. **1935**, I, 545; P. Pfeiffer u. K. Quehl, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 560 (1932). — [15]) P. Neogi u. G. Kr. Mukherjee, C. **1934**, II, 1909; P. Pfeiffer u. K. Quehl, a. a. O. — [16]) G. T. Morgan u. F. H. Burstall, C. **1931**, II, 1098. — [17]) A. Werner, Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 433 (1912). — [18]) Ebenda S. 3061. — [19]) W. Thomas, C. **1921**, III, 1228. — [20]) F. M. Jaeger, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **38**, 247, 253 (1919). — [21]) A. Werner, Ber. dtsch. Ges. **47**, 1954 (1914); F. M. Jaeger, C. **1918**, I, 165. — [22]) M. Delépine, C. r. **159**, 239 (1914); F. M. Jaeger, C. **1919**, I, 1002. — [23]) W. Wahl, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 399 (1927). — [24]) Die Chemie **55**, 40 (1942). — [25]) R. Charonnat, C. r. **178**, 1423 (1924). — [26]) Vierteljahrsschrift der naturforschenden Gesellschaft, Zürich, **62**, 553 (1917); Pfeiffer, Stereochemie S. 1350. — [27]) A. Rosenheim u. G. Schendel, Z. anorg. Chem. **196**, 168 (1931). — [28]) A. Rosenheim, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 2000 (1925). — [29]) Pfeiffer, Stereochemie S. 1333. — [30]) Ebenda S. 1321. — [31]) u. [32]) K. Gleu u. Mitarb., Z. anorg. Chem. **237**, 197, 326, 335, 350 (1938). — [33]) M. Delépine, C. r. **175**, 1409 (1922). — [34]) Ebenda S. 1075 u. 1211. — [35]) Pfeiffer, Stereochemie S. 1350. — [36]) M. Delépine, C. r. **175**, 1211 (1922). — [37]) L. Tschugaeff, C. r. **161**, 563 (1915). — [38]) Strukturberichte II, S. 96. — [39]) Ebenda III, S. 105. — [40]) Ebenda II, S. 104. — [41]) Ebenda I, S. 431. — [42]) Ebenda IV, S. 67. — [43]) Ebenda I, S. 431. — [44]) Remy, Bd. II, S. 511. — [45]) Br. Aminoff, C. **1936**, II, 3517. — [47]) Strukturberichte I, S. 431. — [48]) Strukturberichte VI, S. 27. — [49]) Ebenda I, S. 431. — [50]) Ebenda VI, S. 118. — [51]) u. [52]) G. Engel, C. **1935**, I, 18. — [53]) Strukturberichte I, S. 366. — [54]) Ebenda IV, S. 63. — [55]) u. [56]) Ebenda I, S. 303. — [57]) C. Brosset, Z. anorg. Chem. **235**, 139 (1937); Strukturberichte V, S. 17 u. 20. — [58]) C. H. Mac Gillarry, J. H. de Wilde u. J. M. Bijvoet, Z. Krist. **100**, 212 (1938); Strukturberichte VI, 13—16. — [60]) E. A. Beevers und H. Lipson, Nature, London **135**, 219 (1935); C. **1934**, II, 2174; C. **1935**, I, 3250. — [61]) und [62]) Strukturberichte I, S. 303. — [63]) Remy, Bd. I (1. Aufl.), S. 276. — [64]) Strukturberichte II, S. 109. — [65]) L. Pauling u. J. Sherman, Z. Krist. **96**, 481 (1937). — [66]) C. D. West, C. **1934**, II, 2173. — [67]) J. D. Mac Cullough, C. **1936**, II, 3263. — [68]) K. A. Jensen, C. **1937**, II, 1744. — [69]) W. Schütz, C. **1936**, I, 4115. — [70]) u. [71]) J. Bellucci u. N. Parravano, C. **1905**, I, 1552. — [72]) Strukturberichte I, S. 73 und 74. — [73]) Remy, Bd. I, S. 167. — [74]) Strukturberichte I, S. 73. — [75]) J. A. A. Ketelaar, C. **1936**, I, 1373. — [76]) Strukturberichte I, S. 74. — Remy, Bd. II, S. 538. — [78]) A. Jandelli u. E. Botti, C. **1938**, I, 833. — [79]) Strukturberichte I, S. 161. —

[80]) Ebenda II, S. 20. — [81]) Ebenda II, S. 18. — [82]) bis [85]) Ebenda I, S. 158. — [86]) Ebenda II, S. 29. — [87]) Ebenda I, S. 87; Remy, Bd. II, S. 241 u. 310. — [88]) Strukturberichte I, S. 87. — [89]) J. Böeseken u. J. A. Mys, Rec. **44**, 758 (1925). — [90]) Strukturberichte III, S. 419; IV, S. 164; V, S. 88. — [91]) C. Dunbar u. F. Machatschki, Z. Krist. **76**, 133 (1930). — [92]) W. H. Mils u. R. A. Gotts, J. chem. Soc. (London) **1926**, 3121. — [93]) Strukturberichte II, S. 427. — [94]) R. Hultgren, C. **1934**, II, 2361. — [95]) Vgl. z. B. Strukturberichte I, S. 360. — [96]) Remy, Bd. I, S. 172; ferner unter anderem Strukturberichte III, S. 97 u. 446; IV, S. 52. — [97]) C. J. Brown u. E. G. Gox, J. chem. Soc. (London) **1940**, 1. — [98]) Vgl. z. B. Strukturberichte III, S. 117. — [99]) J. A. Wilson, C. **1942**, I, 11. — [100]) Strukturberichte IV, S. 47. — [101]) J. A. A. Ketelaar u. E. Wegerif, Rec. **57**, 1269 (1938); **58**, 948 (1939). — [102]) F. M. Jaeger u. J. E. Zanstra, Rec. **51**, 1013 (1932). — [103]) K. Sasvári, Z. Krist. **99**, 15 (1938). — [104]) Strukturberichte I, S. 349. — [105]) Ebenda I, S. 347. — [106]) J. Beintema, Z. Krist. **97**, 300 (1937). — [107]) Strukturberichte III, S. 77. — [108]) Ebenda S. 140. — [109]) F. G. Mann u. W. J. Pope, J. chem. Soc. (London) **1926**, 482, 489. — [110]) E. G. Cox, J. chem. Soc. (London) **1936**, 775. — [111]) M. T. Rogers, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1537 (1940). — [112]) Strukturberichte I, S. 77, 79. — [113]) Ebenda I, S. 150. — [114]) Ebenda I, S. 166. — [115]) Remy, Bd. I, S. 402. — [116]) R. Juza u. H. Hahn, Chem. Zentralbl. **1939**, I, 2729. — [117]) Pfeiffer, Stereochemie S. 1229. — [118]) Strukturberichte I, S. 359. [119]) F. P. Droyer u. D. P. Mellor, J. Amer. chem. Soc. **57**, 605 (1936). [120]) S. Sudgen, J. chem. Soc. (London) **1932**, 246; **1935**, 621. — [121]) E. G. Cox u. Mitarb., ebenda **1935**, 459. — [122]) A. F. Wells, Z. Krist. **100**, 193 (1939). — [123]) u. [124]) Pfeiffer, Stereochemie S. 1227. — [125]) Strukturberichte IV, S. 13. — [126]) u. [127]) E. G. Cox u. K. C. Webster, J. chem. Soc. (London) **1935**, 731. — [128]) R. P. Linstead u. J. M. Robertson, ebenda **1936**, 1736; C. **1937**, I, 3637. — [129]) H. J. Dothie, F. J. Liewellyn, W. Wardlaw u. A. J. E. Welch, J. chem. Soc. (London) **1939**, 426. — [130]) Strukturberichte IV, S. 50. — [131]) Ebenda II, S. 75. — [132]) Ebenda II, S. 68. — [133]) W. J. Pope u. S. J. Peachey, J. chem. Soc. (London) **77**, 1072 (1900). — [134]) S. Smiles, ebenda S. 1174. — [135]) W. J. Pope u. A. Neville, ebenda **81**, 1552 (1902). — [136]) Strukturberichte III, S. 84. — [137]) Ebenda II, S. 69. — [138]) Ebenda II, S. 51; V, S. 12. — [139]) Ebenda I, S. 95. — [140]) Ebenda III, S. 82. — [141]) P. Pfeiffer u. W. Christeleit, Z. anorg. Chem. **239**, 133 (1938).

Mitteilung aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Lettlands in Riga (Ostland)

Die Komplexverbindungen des Kupfer(II)-azids, III

Nichtelektrolyte mit organischen Basen

Von **A. Cīrulis** und **M. Straumanis**

(Eingegangen am 22. März 1943)

Einleitung

Das Kupferazid[1]) ist imstande, eine Reihe von Komplexverbindungen wie mit organischen, so auch mit anorganischen Liganden zu bilden[2]). Es kommen hierbei alle drei Arten von Komplexen vor, nämlich die Einlagerungsverbindungen, Nichtelektrolyte und die Anlagerungsverbindungen. Von allen diesen sollen hier nur solche mit organischen Basen beschrieben werden, während die Verbindungen mehr anorganischen Charakters, und zwar mit Ammoniak, Methylamin, Äthylamin, Propylamin, Butylamin, Äthylendiamin, Propylendiamin, Äthanolamin, Pyridin, Anilin, Chloranilin und Bromanilin in der Z. anorg. allg. Chem. veröffentlicht werden sollen.

Was nun die Einlagerungsverbindungen der allgemeinen Formel $[Cu(Amin)_4](N_3)_2$ oder $[Cu(Diamin)_2](N_3)_2$ betrifft, so ist es bezeichnend, daß solche Komplexe nur mit den stärkeren primären Basen gebildet werden können. Trotz aller An-

[1]) Über das reine Kupferazid vgl. A. Cīrulis, Naturwiss. **27**, 583 (1939); M. Straumanis u. A. Cīrulis, Z. anorg. allg. Chem., im Druck (1943). Über die explosiven Eigenschaften vgl. A. Cīrulis, Z. f. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **38**, 42 (1943).

[2]) M. Straumanis u. A. Cīrulis, Z. anorg. allg. Chem., im Druck (1943).

strengung gelang es uns, keine anderen Verbindungen obiger Formel als außer mit Ammoniak, Methylamin, Äthylendiamin, Propylendiamin und Monoäthanolamin (nur in der Lösung) darzustellen[2]). Versuche, die sekundären und tertiären Amine in das Kation einzuführen, mißlangen, ebenso, wie die Versuche mit noch schwächeren Basen.

Statt dessen konnte aber eine lange Reihe von Nichtelektrolyten erhalten werden, deren Beschreibung weiter unten gegeben werden soll. Alle diese Verbindungen sind als solche aus folgenden Gründen anzusehen[3]): 1. Sie sind in Wasser und in neutralen organischen Lösungsmitteln durchweg fast unlöslich; 2. die elektrische Leitfähigkeit der Lösungen ist äußerst gering; 3. sie sind gegen Einwirkung von Wasser sehr beständig, erst im heißen Wasser erfolgt Zersetzung; 4. ihre Farbe ist meistens grün oder bräunlich und stellt die Übergangsfarbe zwischen den blauen Einlagerungs- und den rotbraunen Anlagerungsverbindungen dar; 5. es ist wenig wahrscheinlich, daß sich unlösliche Einlagerungsverbindungen mit der Koordinationszahl 2 bilden, viel natürlicher ist es, anzunehmen, daß das N_3' in den Komplex einwandert und die Stelle des Aminmoleküls einnimmt. 6. Ganz dieselben Eigenschaften besitzen auch andere Komplexe, die nach Werner als Nichtelektrolyte, z. B.

$$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\X_3\end{matrix}\right],\quad \left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_3\\X_3\end{matrix}\right],\quad \left[Pd\begin{matrix}(NH_3)_2\\X_2\end{matrix}\right]\ \text{usw.}$$

formuliert werden.

Die oben erwähnten Basen bilden weitere Komplexe — Nichtelektrolyte — folgender allgemeiner Formeln mit den Koordinationszahlen 4 und 3:

$$\left[Cu\begin{matrix}(Amin)_2\\(N_3)_2\end{matrix}\right]\quad \text{oder}\quad \left[Cu\begin{matrix}(Diamin)\\(N_3)_2\end{matrix}\right];\quad \text{dann}\quad \left[Cu\begin{matrix}Amin\\(N_3)_2\end{matrix}\right],$$

oder Komplexe mit noch geringerem Amingehalt:

$$[(N_3)_2Cu\,.\,Amin\,.\,Cu(N_3)_2]\ ^3).$$

Die Koordinationszahl fällt gewöhnlich mit der Vergrößerung des Molekulargewicht des Amins.

---

[3]) Näheres hierzu vgl. A. Cīrulis u. M. Straumanis, Z. anorg. allg. Chem., im Druck (1943).

Zu diesen drei Gruppen sind nun noch folgende, weiter unten beschriebene Verbindungen mit organischen Liganden angehörig, deren Darstellungsmethoden bei den Verbindungen näher beschrieben sind (vgl. Verbindung 1 und 2).

I. Verbindungen der Formel $\left[Cu^{(Amin)_2}_{(N_3)_2}\right]$

1. Das Di-allylamin-diazido-kupfer: $\left[Cu^{(H_2N-CH_2CH=CH_2)_2}_{(N_3)_2}\right]$

Methode I. 5 g reines $Cu(N_3)_2$ werden in 3,8 g wasserfreiem Allylamin und in 10 g absolutem Alkohol bei Siedehitze gelöst. Ein Überschuß der Base ist tunlichst zu vermeiden, da sonst das Präparat nicht krystallisiert. Nach dem Erkalten wird der grünen Flüssigkeit Äther hinzugefügt und stehen gelassen. Nach längerer Zeit krystallisiert die Verbindung in grünen Blättchen, die sorgfältig abzusaugen und im Exsiccator zu trocknen sind. Ausbeute: 5 g (Präp. 1).

Methode II. Außer dieser ersten, hier manchmal angewandten Methode lassen sich die Komplexe noch besser nach einer zweiten, hier am meisten verwendeten, darstellen. Zu 4 g $Cu(NO_3)_2 . 3H_2O$, in 25 ccm heißem Methanol aufgelöst, wird so viel Allylamin (etwa 10 g) hinzugefügt, bis der ausgefallene Niederschlag sich gelöst hat. Der noch heißen tiefblauen Lösung werden dann 4,4 g NaN_3, in 10 ccm heißen Wassers gelöst, hinzugefügt und die jetzt grüne Lösung stehen gelassen. Nach etwa 3-tägigem Stehen in offenem Gefäß, krystallisiert Verbindung 1 in grünen Täfelchen (Präp. 2).

Die Krystalle zersetzen sich im Gegensatz zu den übrigen Verbindungen dieser Gruppe ziemlich leicht durch Wasser, basisches Kupferoxyd scheidet sich aus; an der Luft werden sie dunkel, das Amin verflüchtigt sich. Die Krystalle brennen in der Flamme, explodieren aber nicht, zersetzen sich jedoch unter Knistern bei 179—180° C beim Einwerfen in einen vorgewärmten Metallblock. Diese Bestimmung im vorgewärmten Metallblock ist weiter unten überall verwandt worden, wenn auch nicht darauf hingewiesen ist.

$\left[Cu^{(H_2N-C_3H_7)_2}_{(N_3)_2}\right]$								
	Ber.	Cu	24,30	Azid-N	32,12	Amin	43,60
Gef.	Präp. 1	„	24,57	„	32,46	„	43,10
„	Präp. 2	„	24,16	„	31,90	„	43,80

2. Das Di-benzylamin-diazido-kupfer: $\left[Cu^{(H_2NCH_2C_6H_5)_2}_{(N_3)_2}\right]$

Läßt sich nach Methode I darstellen. Da die oberflächlich auf dem $Cu(N_3)_2$ gebildete Komplexverbindung sich in der Base schwer löst, muß sorgfältig gerührt werden (Vorsicht!). Nach einer halben Stunde hat sich die Bildung der grünen Verbindung quantitativ vollzogen (Präp. 2).

Ausgangsstoffe zur Darstellung nach Methode II: 4 g $Cu(NO_3)_2 3H_2O$ in 50 ccm Methanol gelöst; Benzylamin bis zur Auflösung des gebildeten

Niederschlags (etwa 15 g); NaN_3 = 3,3 g in 10 ccm Wasser. Ausbeute: 5 g (Präp. 1).

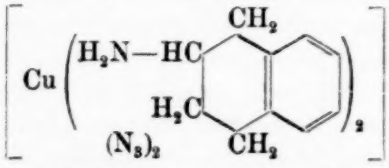
Die Verbindung kann auch nach einer III. Methode erhalten werden: in 5 g Benzylaminazid[4]) in 10 ccm Wasser aufgenommen, wird 1 g $Cu(N_3)_2$ bei Siedehitze gelöst. Es entwickelt sich HN_3[5]). Nach Erkalten der braunen Flüssigkeit, krystallisiert die Verbindung 2 zusammen mit Benzylaminazid. Durch Bearbeiten der Mischung mit Methanol, bleibt dann die unlösliche Komplexverbindung in grünen Krystallnadeln zurück (Präp. 3). Ausbeute: 1,5 g.

Die Verbindung ist in gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, wird langsam durch kaltes Wasser zersetzt, entwickelt beim Kochen mit starken Basen freies Benzylamin. Unempfindlich gegen Schlag, verbrennt ruhig in der Flamme. Schmp. = 152° C.

$\left[Cu^{(H_2NCH_2C_6H_5)_2}_{(N_3)_2}\right]$

	Ber.	Cu 17,57	Azid-N 23,24	Ges.-N 30,98
Gef.	Präp. 1	„ 17,58	„ 23,43	„ 31,05
„	„ 2	„ 17,80	„ 23,31	—
„	„ 3	„ 17,04	„ 23,10	—

3. Das Di-tetrahydro-β-naphthylamin-diazido-kupfer:



Wurde nach der Methode II dargestellt. Ausgangsstoffe: 2 g $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ in 20 ccm Methanol, 5 g Tetrahydro-β-naphthylamin „Ac", dann 1,6 NaN_3 in 10 ccm Wasser. Grünes amorphes Pulver, Ausbeute: 2,5 g.

Da das Präparat auch verharztes Amin enthielt, so stimmen die Analysen nicht besonders gut überein, die obige Formel scheint aber die einzig mögliche zu sein. Das Präparat ist in neutralen organischen Lösungsmitteln unlöslich, Schmp. = 115° C; verbrennt ruhig in der Flamme und explodiert vom Schlage nicht. Auf eine heiße Eisenplatte aufgeschüttet entzündet es sich ohne zu detonieren.

$\left[Cu^{(C_{10}H_{11}NH_2)_2}_{(N_3)_2}\right]$

Ber.	Cu 14,39	Azid-N 19,05
Gef.	„ 13,79	„ 17,90

4. Das Di-bornylamin-diazido-kupfer: $\left[Cu^{(H_2N-C_{10}H_{17})_2}_{(N_3)_2}\right]$

Wurde nach der Methode II dargestellt. Ausgangsstoffe: 0,5 g $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ in 10 ccm Methanol, 2 g Bornylamin in Methanol, 0,33 g NaN_3 in 2 ccm Wasser. Ein grüner, krystalliner Niederschlag bildete sich sofort; Auswaschen mit Alkohol. Ausbeute: 1 g. Auch

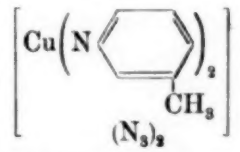
[4]) A. Cīrulis u. M. Straumanis, Dies. Journ. [2] **161**, 73 (1942).

[5]) Näheres hierzu vgl. A. Cīrulis u. M. Straumanis, Z. anorg. allg. Chem., im Druck (1943).

hier stimmt die Analyse nicht sehr gut mit der theoretischen Zusammensetzung überein.

Das Präparat ist in Wasser unlöslich, wird aber von diesem langsam zersetzt. Beim Auflösen in Äthylendiamin bleibt reines, weißes Bornylamin zurück (Schmp. 157°, nach der Literatur 158—160°). Die grüne Verbindung 4 brennt in der Flamme ruhig und explodiert nicht vom Schlag. Verpuffung bei 207—208° C.

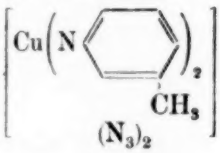
$\left[Cu^{(C_{10}H_{17}NH_2)_2}_{(N_3)_2}\right]$	Ber.	Cu 14,01	Azid-N	18,52
	Gef.	„ 12,93	„	16,60

5. Das Di-β-picolin-diazido-kupfer: 

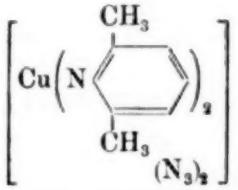
Die Darstellung gelingt nach Methode II. Ausgangsstoffe: 4 g $Cu(NO_3)_2 . 3H_2O$ in 50 ccm Methanol gelöst, 10 g β-Picolin und 3,3 g NaN_3 in 10 ccm heißen Wassers gelöst. Beim Erkalten krystallisiert die Verbindung in grünen Krystallen. Ausbeute: 5 g (Präp. 1).

Die Darstellung gelingt noch besser nach Methode I; Ausgangsstoffe: 3 g $Cu(N_3)_2$, 10 g heißes β-Picolin und dann 20 ccm Alkohol. Beim Abkühlen krystallisieren dunkelgrüne nadelartige Krystalle der Verbindung 5. Ausbeute: 4 g (Präp. 2).

Die Krystalle riechen stark nach β-Picolin, lassen sich aber gut in geschlossenen Gefäßen aufbewahren. Das Präparat brennt in der Flamme knisternd und explodiert, auf heißes Eisen aufgeschüttet, heftig. Der Explosionspunkt ist unbestimmt: zwischen 207 und 215° beim Einwerfen in einen vorgewärmten Block. Unempfindlich gegen Schlag, detoniert bei einer Höhe $h = 80$ cm des 1 kg schweren Fallhammers.



	Ber.	Cu 19,05	Azid-N	25,20	Gesamt-N	33,59
Gef.	Präp. 1	„ 19,20	„	25,40	„	33,30
„	„ 2	„ 19,25	„	25,30		—

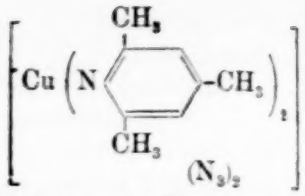
6. Das Di-2,6-dimethylpyridin-diazido-kupfer: 

Wurde nach Methode II dargestellt. Ausgangsstoffe: 2,5 g $Cu(NO_3)_2 . 3H_2O$ in 10 ccm Methanol, 10 g 2,6-Dimethylpyridin, dann 2 g NaN_3 in 5 ccm Wasser. Es krystallisieren dunkelgrüne, glänzende Krystallnadeln. Ausbeute: 2 g.

Die erhaltene Verbindung 6 ist gegen Schlag und Reiben unempfindlich. Explosionspunkt: 202—203° C.

$\left[Cu^{(C_7H_9N)_2}_{(N_3)_2}\right]$	Ber.	Cu 17,57	Azid-N	23,34
	Gef.	„ 17,45	„	23,10

7. Das Di-2,4,6-trimethylpyridin-diazido-kupfer:



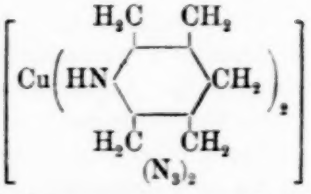
Ausgangsstoffe zur Darstellung nach Methode II: 4 g $Cu(NO_3)_2 . 3H_2O$ in 50 ccm Methanol, 10 g 2, 4, 6-Trimethylpyridin, dann Aufkochen und zuletzt 3,3 g NaN_3 in 10 ccm heißen Wassers. Beim Erkalten scheidet sich aus der braunen Flüssigkeit ein grünlich-braunes, amorphes Pulver aus. Ausbeute: 5 g.

Das Präparat löst sich in neutralen organischen Lösungsmitteln und Wasser nicht; leicht löslich in Säuren und Äthylendiamin, wobei das Trimethylpyridin frei wird.

Knistert in der Flamme, detoniert aber vom Schlage nicht. Explosionspunkt 198—202° (beim Erwärmen) und 220—225° im vorgewärmten Block.

$\left[Cu^{(C_8H_{11}N)_2}_{(N_3)_2}\right]$	Ber.	Cu	16,31	Azid-N	21,56
	Gef.	„	16,22	„	21,46

8. Das Di-piperidin-diazido-kupfer:

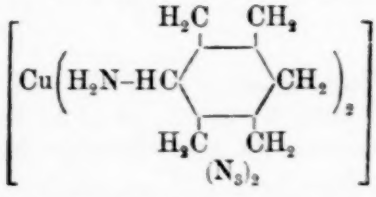


Wurde nach Methode I dargestellt. Ausgangsstoffe: 3 g $Cu(N_3)_2$, 10 g Piperidin, 10 ccm absoluter Alkohol (Lösung bei Siedehitze und Filtrieren). Beim Abkühlen krystallisiert 8 in dunkelgrünen Nadeln. Ausbeute: 3,5 g.

In neutralen Lösungsmitteln unlöslich; Schmp. = 109°; Zersetzung unter Knistern bei 160—165° C (ohne Knall); gegen Schlag und Reiben sehr unempfindlich.

$\left[Cu^{(C_5H_{11}N)_2}_{(N_3)_2}\right]$	Ber.	Cu	20,00	Azid-N	26,44	Gesamt-N	35,27
	Gef.	„	20,17	„	26,50	„	35,00

9. Das Di-aminocyclohexan-diazido-kupfer:

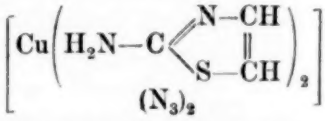


Kann nach Methode II dargestellt werden. Ausgangsstoffe: 4 g $Cu(NO_3)_2 . 3H_2O$ in 30 ccm Menthanol, 20 g Aminocyclohexan, dann Erwärmen bis 50° C, 3,4 g NaN_3 in 10 ccm Wasser. Nach Abkühlen krystallisiert die Verbindung 9 in grünen Blättchen. Ausbeute: 5 g.

Leicht löslich in Ammoniak, Äthylendiamin und Säuren, unlöslich in Wasser und neutralen organischen Lösungsmitteln Schmp. = 134° C; die Krystalle verbrennen mit Geräusch beim weiteren Erhitzen, explodieren aber nicht.

$\left[Cu^{(C_6H_{11}NH_2)_2}_{(N_3)_2}\right]$	Ber.	Cu	18,39	Azid-N	24,31
	Gef.	„	18,52	„	24,21

10. Das Di-2-aminothiazol-diazido-kupfer:

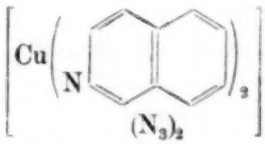


Läßt sich nach Methode II darstellen. Ausgangsstoffe: 4 g $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ in 20 ccm Methanol, 5 g 2-Aminothiazol in 30 ccm heißen Methanols, dann 3,3 g NaN_3 in 10 ccm Wasser. Beim Erkalten krystallisiert die Verbindung 10. Um das Ausfallen von $NaNO_3$ zu vermeiden, wurden die Krystalle sofort nach Abkühlen abgesogen. Ausbeute: 5 g (Präp. 1). Wird statt des Nitrats, das $CuCl_2.2H_2O$ (3 g) gebraucht, so gelingt ebenfalls die Synthese. Ausbeute: 5 g (Präp. 2).

Die Verbindung 10 krystallisiert in dunkelbraunen Blättchen. Diese zersetzt sich unter Knistern bei 145—150°, verbrennt ruhig in der Flamme und explodiert vom Schlage nicht.

$\left[Cu^{(C_3H_2NS-NH_2)_2}_{(N_3)_2}\right]$		Ber.	Cu	18,28	Azid-N	24,16
	Gef.	Präp. 1	„	18,10	„	23,90
	„	„ 2	„	17,90	„	22,75

11. Das Di-isochinolin-diazido-kupfer:

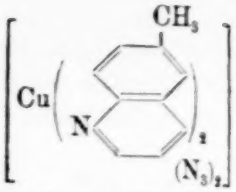


Ließ sich nach Methode II erhalten. Ausgangsstoffe: 4 g $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ in 50 ccm heißen Methanols, 5 g Isochinolin in 20 ccm Methanol, dann 3,3 g NaN_3 in 10 ccm Wasser. Es fällt ein großer, gelbgrüner Niederschlag aus. Ausbeute: 6 g (Präp. 1 und 2).

Die Verbindung 11 löst sich in neutralen Lösungsmitteln nicht. Beim Benetzen mit Säure wird sie schwarz und löst sich auf, falls erwärmt wird. In Äthylendiamin löst sie sich mit violetter Farbe, wobei ein Tropfen Isochinolin nachbleibt. Die Verbindung brennt im Feuer unter Knistern; beim Aufschütten auf eine heiße Eisenplatte, verbrennt sie mit zischendem Geräusch, wobei sich umfangreicher schwarzer Rauch mit unangenehmem Geruch entwickelt. Verpuffung bei etwa 197—200°. Unempfindlich gegen Schlag.

$\left[Cu^{(C_9H_6N)_2}_{(N_3)_2}\right]$		Ber.	Cu	15,67	Azid-N	20,71	Gesamt-N 27,62
	Gef.	Präp. 1	„	15,90	„	20,80	„ 27,40
	„	„ 2	„	15,70	„	20,60	„ —

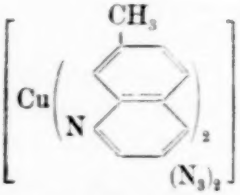
12. Das Di-6-methylchinolin-diazido-kupfer:



Darstellung nach der Methode II. Ausgangsstoffe: 3 g $CuCl_2.2H_2O$ in 20 ccm Methanol, 6 g 6-Methylchinolin, 3,4 g NaN_3 in 10 ccm Wasser. Ein amorpher Niederschlag entsteht schon in der Hitze. Ausbeute: 4 g. Als trocknes Pulver ist das Präparat braungelb, riecht nach 6-Methylchinolin und ist gegen die Einwirkung von Wasser und Alkohol verhältnismäßig beständig. In der Flamme verbrennt es ruhig unter schwachem Knistern, gegen Schlag ist es unempfindlich. Zersetzt sich bei 210—213°, wobei schwarzer Rauch entweicht. Als Sprengstoff ist die Verbindung nicht mehr anzusehen.

$\left[Cu^{(C_{10}H_9N)_2}_{(N_3)_2}\right]$ Ber. Cu 14,66 Azid-N 19,38
Gef. „ 14,52 „ 19,15

13. Das Di-7-methylchinolin-diazido-kupfer:



Ausgangsstoffe zur Synthese nach Methode II: 4 g $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ in 50 ccm Methanol, 10 g 7-Methylchinolin, 3,3 g NaN_3 in 10 ccm Wasser. Schon in der Hitze fällt ein brauner amorpher Niederschlag aus. Ausbeute: 6 g. In der Flamme und gegen Lösungsmittel verhält es sich ebenso, wie Verbindung 12. Schmilzt beim Erhitzen nicht, zersetzt sich aber unter Zischen und Entwicklung von schwarzem unangenehmem Rauch zwischen 138—140°.

$\left[Cu^{(C_{10}H_9N)_2}_{(N_3)_2}\right]$ Ber. Cu 14,66 Azid-N 19,38
Gef. „ 14,85 „ 19,65

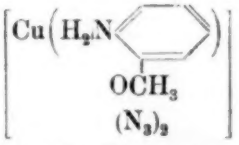
II. Verbindungen der Formel: $\left[Cu^{(Amin)}_{(N_3)_2}\right]$

14, 15 und 16. Das o-, m- und p-Toluidin-diazido-kupfer: $\left[Cu^{(C_7H_7NH_2)}_{(N_3)_2}\right]$

Alle 3 Verbindungen wurden nach Methode II dargestellt. Ausgangsstoffe: 4 g $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ in 70 ccm Methanol (bei 50° C), 4 g o-, m- oder p-Toluidin in 30 ccm Methanol; zu den dunkelgrünen Lösungen wurden dann 3,3 g NaN_3 in 10 ccm Wasser hinzugefügt. Aus der nunmehr braunen Lösung scheiden sich im ersten Fall braungrüne Krystalle, im zweiten und im dritten Fall ein amorphes Pulver derselben Farbe aus. Ausbeute: etwa 4 g. Alle 3 Verbindungen sind in neutralen

Lösungsmitteln unlöslich, lösen sich aber vollständig in Säuren und Äthylendiamin auf. Die Verbindungen brennen in der Flamme mit grünlichgelber Farbe, explodieren aber beim Hämmern schwer. Die Detonation erfolgt bei einer Höhe $h = 10$ cm eines 1 kg schweren Fallhammers. Größere Unterschiede zwischen den isomeren Verbindungen bestehen bezüglich ihres Explosionspunktes: die o-Verbindung explodiert bei 123°, die m-Verbindung bei 157—160° und die p-Verbindung bei 135° (im vorgewärmten Block).

$\left[Cu^{(C_7H_7NH_2)}_{(N_3)_2}\right]$	Ber.	Cu	24,97	Azid-N	33,01
14. o- „	Gef.	„	24,60	„	32,80
15. m- „	„	„	25,04	„	33,12
	„	„	24,90	„	32,80
16. p- „	„	„	24,85	„	32,90

17. Das o-Anisidin-diazido-kupfer: 

Diese Verbindung gelang es ebenso darzustellen, wie die vorhergehenden drei. Ausgangsstoffe: 4 g $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ oder Chlorid (Präp. 2) in 70 ccm Methanol, 3,5 g o-Anisidin in 30 ccm Methanol, 3,3 g NaN_3 in 10 ccm Wasser. Beim Abkühlen der Lösung, krystallisiert die Verbindung 17 in dunkelbraunen Nädelchen. Ausbeute: 4 g. Beim Trocknen bei 100° verflüchtigt sich die Base und der Gehalt des Kupferazids steigt. Das Präparat löst sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht; beim Kochen in verdünnter Schwefelsäure erfolgt vollständige Auflösung unter Violottfärbung. Es brennt in der Flamme knisternd, explodiert jedoch durch Hämmern nicht. Eine ziemlich heftige Detonation erfolgt aber bei 125° im vorgewärmten Block.

$\left[Cu^{(C_7H_7ONH_2)}_{(N_3)_2}\right]$		Ber.	Cu	23,48	Azid-N	31,05
	Gef.	Präp. 1	„	23,40	„	31,02
	„	„ 2	„	23,37	„	30,89

18 und 19. Das 1,4,5- und 1,3,4-Xylidin-diazido-kupfer:

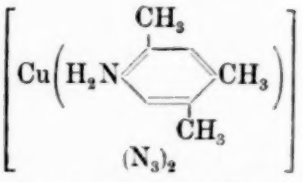
$$\left[Cu^{(C_8H_9NH_2)}_{(N_3)_2}\right]$$

Beide Verbindungen wurden nach Methode II dargestellt. Ausgangsstoffe: 3 g $CuCl_2.2H_2O$ [oder 4 g $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ bei Verbindung 19 Präp. 2] in 50 ccm Methanol (50° C), 2,5 g 1,4,5- oder 3 g 1,3,4-Xylidin in 50 ccm Methanol, 3,4 g NaN_3 in 10 ccm Wasser. Im ersten Fall hatte sich nach 12 Stunden am Boden des Gefäßes ein dunkelbrauner krystalliner Niederschlag gebildet, im zweiten entstand jedoch nur ein brauner amorpher sofort nach Hinzugießen der Azidlösung. Die Verbindungen sind in neutralen organischen Lösungsmitteln unlöslich, lösen

sich aber in Äthylendiamin, wobei ein dunkles Öl übrigbleibt — verharztes Xylidin. Beim Auflösen in Schwefelsäure, bleibt auch im Falle reinster Präparate ein kleiner, unlöslicher, schwarzer Rückstand übrig. In der Flamme brennen die Verbindungen knisternd und sind gegen Schlag ziemlich unempfindlich; während die Verbindung 18 sehr heftig bei 130° im vorgewärmten Block explodiert, zersetzt sich die isomere Verbindung 19 nur unter einem schwachen Knall bei 106—108°.

$\left[Cu\begin{matrix}(C_8H_9NH_2)\\(N_3)_2\end{matrix}\right]$							
		Ber.	Cu	23,67	Azid-N	31,28
18.	„	Gef.	„	23,30	„	30,98
19.	„	Gef. Präp. 1	„	23,40	„	30,00
		„ „ 2	„	23,57	„	31,13

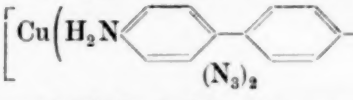
20. Das Pseudocumidin-diazido-kupfer:



Die Darstellung gelingt nach Methode II. Ausgangsstoffe: 4 g $Cu(NO_3)_2 . 3H_2O$ in 50 ccm Methanol, 4 g Pseudocumidin in 50 ccm Methanol; erhitzen bis zum Sieden, dann 3,3 g NaN_3 in 10 ccm Wasser. Beim Erkalten entsteht ein brauner Niederschlag. Ausbeute: 4,2 g. Die trockne Verbindung ist ein grünlich-braunes amorphes Pulver mit starkem Pseudocumidingeruch; in heißer verdünnter Schwefelsäure restlos löslich; beim Auflösen in Äthylendiamin bleibt weißes Pseudocumidin (Schmp. 60°) zurück. Die Verbindung 20 brennt ruhig in der Flamme, explodiert nicht vom Schlage, besitzt einen Schmelzpunkt von 119°, zersetzt sich aber schon bei 120° zischend.

$\left[Cu\begin{matrix}(C_9H_{11}NH_2)\\(N_3)_2\end{matrix}\right]$							
	Ber.	Cu	22,49	Azid-N	29,74	Sämtl. N	34,69
	Gef.	„	22,34	„	29,50	„ „	34,40

21. Das Benzidin-diazido-kupfer:



Darstellung nach Methode II. Ausgangsstoffe: 4 g $Cu(NO_3)_2 . 3H_2O$ (oder 3 g $CuCl_2 . 2H_2O$, Präp. 2) in 50 ccm Methanol, 4 g Benzidin in 50 ccm Methanol. Zur dunkelblauen Lösung werden sofort 3,3 g NaN_3 in 10 ccm Wasser hinzugefügt. Erfolgt letzteres nicht sofort, so scheidet sich die Benzidin-Kupfernitratverbindung aus, die von der Verbindung 21 nicht getrennt werden kann; auch ein Überschuß von Benzidin ist zu vermeiden.

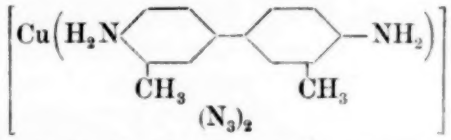
Das reine Präparat ist ein grünlich-graues Pulver, das sich aus der Lösung sofort nach Hinzufügen des NaN_3 ausscheidet. Ausbeute: 5 g.

*) Ähnliche Verbindungen mit zwei NH_2-Gruppen könnten auch zu den Nichtelektrolyten mit der Koordinationszahl 4 gezählt werden.

Unlöslich in neutralen Lösungsmitteln, jedoch vollständig in siedenden verdünnten Säuren. Beim Behandeln mit Äthylendiamin bleibt weißes Benzidin (Schmp. 126°) zurück. In der Flamme brennt die Verbindung 21 ruhig und ist gegen Schlag unempfindlich.

$\left[Cu^{(C_{12}H_{12}N_2)}_{(N_3)_2}\right]$ Ber. Cu 19,17 Azid-N 25,34 Benzidin 55,49
Gef. Präp. 1 „ 18,90 „ 24,84 „ 56,01
„ „ 2 „ 19,05 „ 25,20 „ 55,25

22. Das o-Tolidin-diazido-kupfer:

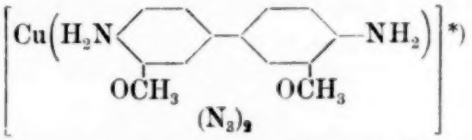


Wurde nach Methode II dargestellt. Ausgangsstoffe: 3 g $CuCl_2 . 2H_2O$ in 50 ccm Methanol bei 50° C, 4,1 g o-Tolidin in 30 ccm heißen Methanols; der ausgefallene dunkelviolette Niederschlag löst sich leicht nach Hinzufügen von 3,4 g NaN_3 (in 10 ccm heißen Wassers gelöst) mit brauner Farbe auf. Nach Erkalten scheidet sich die Verbindung 22 aus. Ausbeute 5,5 g als grünlich-schwarzes amorphes Pulver.

Unlöslich in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, leicht löslich in heißen Säuren; beim Auflösen in Äthylendiamin bleibt ein weißer Niederschlag (o-Tolidin, Schmp. 127°) zurück. Das Präparat brennt ruhig in der Flamme und ist gegen Schlag unempfindlich. Bei Temperaturerhöhung schmilzt und explodiert es nicht, sondern zersetzt sich allmählich in ziemlich breitem Temperaturintervall.

$\left[Cu^{(C_{14}H_{16}N_2)}_{(N_3)_2}\right]$ Ber. Cu 17,67 Azid-N 23,35 Tolidin 58,98
Gef. „ 17,57 „ 23,20 „ 58,60

23. Das o-Dianisidin-diazido-kupfer:

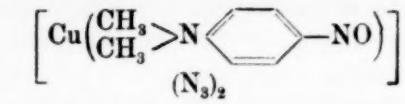


Ausgangsstoffe zur Synthese nach Methode II: 3 g $CuCl_2 . 2H_2O$ in 50 ccm heißen Methanols, 5 g o-Dianisidin in 30 ccm Methanol, 3,4 g NaN_3 in 10 ccm heißen Wassers. Der zuerst ausgefallene dunkelviolette Niederschlag löst sich ebenso leicht, wie bei Verbindung 22, nach Hinzufügen der Azidlösung mit brauner Farbe auf. Ausbeute: 5,6 g der fast schwarzen Verbindung 23. In seinem Verhalten ist sie sehr ähnlich der Verbindung 22. Zersetzt sich zwischen 122 und 124° unter Entwicklung von rotem Rauch.

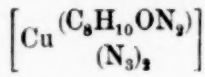
$\left[Cu^{(C_{14}H_{16}O_2N_2)}_{(N_3)_2}\right]$ Ber. Cu 16,23 Azid-N 21,45
Gef. „ 15,91 „ 19,20

*) Vgl. Anm. S. 316.

24. Das p-Nitrozodimethylanilin-diazido-kupfer:

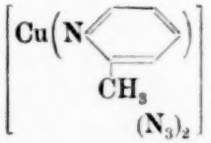


Konnte auch nach Methode II dargestellt werden. Ausgangsstoffe 4 g $Cu(NO_3)_2 . 3H_2O$ (oder $CuCl_2 . 2H_2O$) in 50 ccm Methanol bei Zimmertemperatur, 5 g p-Nitrozodimethylanilin in 50 ccm Methanol, 3,3 g NaN_3 in 10 ccm Wasser. Zunächst scheidet sich aus der kalten Lösung nichts aus, erst nach einiger Zeit beginnt sich ein dunkler Niederschlag auszuscheiden. Nach 24 Stunden wird filtriert, abgesogen, gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 3 g an grünlich-schwarzem Pulver (Präp. 1 und 2), dessen Eigenschaften denen der Verbindungen 22 und 23 sehr ähnlich sind; entzündet sich jedoch bei 132° unter Entwicklung von schwarzem Rauch. Durch Bearbeiten mit Säuren oder Basen wird die organische Base von Verbindung 24 abgetrennt, $Cu^{\cdot\cdot}$ bzw. CuO bleiben zurück.



Ber. Cu	21,35	Azid-N	28,23
Gef. Präp. 1 „	20,67	„	27,74
„ „ 2 „	21,10	„	27,90

25. Das α-Picolin-diazido-kupfer:



Synthese nach Methode II. Ausgangsstoffe: 4 g $Cu(NO_3) . 3H_2O$ in 30 ccm Methanol gelöst, 4 g α-Picolin, Aufkochen, dann 3,3 g NaN_3 in 10 ccm Wasser. Beim Erkalten dunkelbrauner krystalliner Niederschlag. Ausbeute: 3,2 g (Präp. 1). Durch Anwendung einer 2-fachen α-Picolinmenge gelang es trotzdem nicht, in den Komplex 2 Moleküle der Base einzuführen (Präp. 2).

Zur Verbindung 25 gelangt man auch nach Methode I (vgl. S. 309). Ausgangsstoffe: 2 g $Cu(N_3)_2$, 10 g α-Picolin, dann 10 ccm absoluten Alkohol. Beim Stehen krystallisierte Verbindung 25 in dunkelgrünen glänzenden Krystallen. Ausbeute: 2,5 g (Präp. 3).

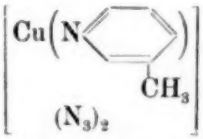
Die reine Verbindung kann ebenso, wie die Di-Pyridinverbindung[6]) in grünen oder braunen Krystallnadeln erhalten werden. Zerrieben liefern sie in beiden Fällen ein braunes Pulver. Die Analysen zeigen aber unzweifelhaft, daß man einen Komplex mit der Koordinationszahl 3 vor sich hat. Die Verbindung 25 ist gegen Einwirkung von Wasser oder Alkohol ziemlich beständig und ist ohne Rückstand in verdünnten Säuren, Äthylendiamin und in konz. Ammoniak löslich. Die Krystalle knistern in der Flamme und explodieren beim Schlag, wobei ein Rauch von unangenehmem Geruch entwickelt wird. Eine starke Detonation erfolgt bei 204—205°.

---

[6]) A. Cirulis u. M. Straumanis, Z. anorg. allg. Chem., im Druck (1943).

$\left[Cu^{(C_6H_7N)}_{(N_3)_2}\right]$	Ber. Cu	26,42	Azid-N	34,93
	Gef. Präp. 1 „	26,67	„	34,80
	„ „ 2 „	26,43	„	34,93
	„ „ 3 „	26,40	„	34,85

26. Das β-Picolin-diazido-kupfer:



Als Ausgangsstoff dient hier das Di-β-picolin-diazido-kupfer (Verbindung 5, S. 311). 5 g der Verbindung wurden mit 50 ccm Methanol übergossen und 5 Minuten lang auf dem Wasserbade gekocht. Schon bald zerfallen die grünen Krystalle in ein grüngraues Pulver. Nach Absaugen und Waschen mit Äther ist das Präparat als die reine Verbindung 26 anzusehen (Präp. 1).

Die Darstellung gelingt auch nach Methode I. Ausgangstoffe: 2 g $Cu(N_3)_2$, 5 g β-Picolin; Abgießen vom unlöslichen Rückstand. Nach Hinzufügen von 50 ccm Methanol und 3 Minuten langem Kochen scheidet sich beim Erkalten ein brauner Niederschlag als Verb. 26 aus. Ausbeute: 2 g (Präp. 2).

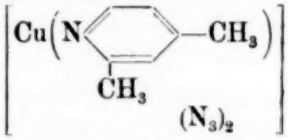
Die Verbindung konnte nicht deutlich krystallin erhalten werden. Sie löst sich in neutralen organischen Lösungsmitteln nicht; die Auflösung erfolgt aber leicht in vielen organischen Basen unter Verbreitung des unangenehmen β-Picolingeruchs.

In der Flamme brennt die Verbindung heftig und detoniert beim Reiben oder Schlag leicht. Unter dem 1-kg-Fallhammer explodiert sie schon bei h = 3 cm; Explosionspunkt 210—211°.

Komplexe mit γ-Picolin wurden nicht untersucht.

$\left[Cu^{(C_6H_7N)}_{(N_3)_2}\right]$	Ber. Cu	26,42	Azid-N	34,93
	Gef. Präp. 1 „	26,43	„	34,84
	„ „ 2 „	26,60	„	34,68

27. Das 2,4-Dimethylpyridin-diazido-kupfer:

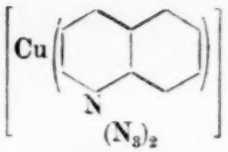


Die Synthese konnte nach Methode II durchgeführt werden. Ausgangsstoffe: 2,5 g $Cu(NO_3)_2 . 3H_2O$ in 10 ccm Methanol, 6 g 2,4-Dimethylpyridin, nach Aufkochen der dunkelgrünen Lösung 1,5 g NaN_3 in 5 ccm Wasser. Ein brauner, amorpher Niederschlag scheidet sich sofort aus. Ausbeute: 1 g.

Die Verbindung detoniert vom Schlage leicht. Eine Explosion erfolgt unter scharfem Knall bei 208—209° im vorgewärmten Block.

$\left[Cu^{(C_7H_9N)}_{(N_3)_2}\right]$	Ber. Cu	25,06	Azid-N	33,13
	Gef. „	25,01	„	32,88

28. Das Chinolin-diazido-kupfer:



Kann nach Methode II dargestellt werden. Ausgangsstoffe: 4 g $Cu(NO_3)_2 . 3H_2O$ in 50 ccm heißem Methanol, 5 g Chinolin; zur blauen Lösung dann sofort 3,3 g NaN_3 (in 10 ccm heißem Wasser) hinzugefügt. Brauner Niederschlag; Ausbeute: 4 g (Präp. 1). Auch bei Verdoppelung der Chinolinmenge erhält man dieselbe Verbindung (Präp. 2).

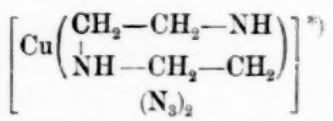
Nach Methode I läßt sich letztere ebenfalls herstellen. Da sich das $Cu(N_3)_2$ im Chinolin schwer löst, kann von CuN_3 ausgegangen werden. Die Lösung oxydiert sich dann allmählich und es scheiden grünlichbraune Krystallnadeln aus (Präp. 3).

Die reine Verbindung 28 riecht etwas nach Chinolin, ist aber sonst (auch an der Luft) beständig. Unlöslich in neutralen Lösungsmitteln, löslich in heißen verdünnten Säuren; in Ammoniak oder Äthylendiamin löst sie sich schon bei Zimmertemperatur, wobei das Chinolin als Tropfen zurückbleibt.

In der Flamme brennt sie schwer (knisternd), ist aber sehr empfindlich gegen Reiben und Schlag; unter einem 1-kg-Fallhammer explodiert sie schon bei $h = 2$ cm und ist deshalb ebenso empfindlich, wie reines $Cu(N_3)_2$. Explosionspunkt: 207—208° (im vorgewärmten Block).

$\left[Cu\begin{matrix}(C_9H_7N)\\(N_3)_2\end{matrix}\right]$	Ber. Cu	22,98	Azid-N	30,38
	Gef. Präp. 1 „	22,77	„	29,98
	„ „ 2 „	22,68	„	30,50
	„ „ 3 „	22,80	„	30,10

29. Das Piperazin-diazido-kupfer:



Darstellung nach Methode II. Ausgangsstoffe: 4 g $Cu(NO_3)_2 . 3H_2O$ in 50 ccm Methanol, 5 g Piperazin in 50 ccm Methanol, die Lösung samt dem ausgeschiedenen grünen Niederschlag muß bis auf 50° erwärmt werden; nach Hinzufügen von 3,3 g NaN_3 in 10 ccm Wasser erscheint dunkles $Cu(N_3)_2$, das beim Rühren allmählich grün wird. Ausbeute: 3 g.

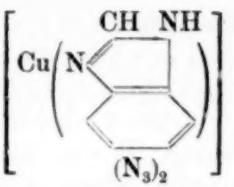
Verbindung 29 ist gegen die Einwirkung von Wasser beständig, wird aber beim Übergießen mit verdünnter Säure sofort schwarz (Ausscheidung von $Cu(N_3)_2$].

In der Flamme brennt die Verbindung schwach unter Knistern. Auf eine heiße Eisenplatte gestreut, entflammt sie knisternd. Beim Erhitzen schmilzt sie nicht, sondern zersetzt sich oberhalb 150° C.

$\left[Cu\begin{matrix}(C_4H_{10}N_2)\\(N_3)_2\end{matrix}\right]$	Ber. Cu	27,20	Azid-N	35,96	Gesamt-N	47,35
	Gef. „	26,78	„	35,78	„	47,01

*) Vgl. Anm. S. 316.

30. Das Benzimidazol-diazido-kupfer:

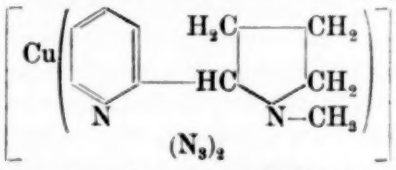


Die Darstellung des reinsten Präparates gelang nach Methode II. Ausgangsstoffe: 4 g $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ in 50 ccm Methanol (50° C), 3 g Benzimidazol in 20 ccm Methanol, 3,3 g NaN_3 in 10 ccm Wasser. Brauner Niederschlag, Ausbeute: 2,5 g.

Das Präparat schmilzt nicht, zersetzt sich unter leisem Verpuffen bei 183—185°. In der Flamme verbrennt es ruhig und ist gegen Schlag unempfindlich.

$\left[Cu\begin{matrix}(C_7H_6N_2\\(N_3)_2\end{matrix}\right]$	Ber.	Cu	23,93	Azid-N	31,63
	Gef.	„	23,80	„	31,35

31. Das Nicotin-diazido-kupfer:



Diese Verbindung konnte nach Methode I dargestellt werden. Ausgangsstoffe: 2 g $Cu(N_3)_2$, 7 g Nicotin in 20 ccm absoluten Alkohols. Beim Erkalten schieden sich aus der dunkelbraunen Lösung grünlichbraune Krystallnadeln aus. Ausbeute: 3 g (Präp. 1).

Auch nach Methode II gelang die Synthese. Ausgangsstoffe: 3 g $CuCl_2.2H_2O$ in 10 ccm heißen Methanols, 10 g Nicotin, dann zur siedenden Lösung: 3,4 g NaN_3 in 10 ccm Wasser. Nach dem Erkalten krystallisiert Verbindung 31 in schönen Krystallnadeln. Ausbeute: 1,5 g (Präp. 2).

In neutralen Lösungsmitteln unlöslich, wird aber durch Wasser nach längerer Zeit zersetzt. Ohne Rückstand löslich in heißen Säuren, Äthylendiamin und Ammoniak. Schmp. 108° C. Verhält sich nicht wie ein Sprengstoff.

$\left[Cu\begin{matrix}(C_{10}H_{14}N_2)\\(N_3)_2\end{matrix}\right]$	Ber.	Cu	20,55	Azid-N	27,16	Gesamt-N	36,24
	Gef. Präp. 1	„	20,34	„	26,90	„	36,01
	„ „ 2	„	20,60	„	27,06	„	—

III. Verbindungen der Formel: $[Cu(N_3)_2 . Amin . Cu(N_3)_2]$

32. Das Hexamethylentetramin-tetrazido-kupfer:

$$\left[Cu\begin{matrix}(CH_2)_6N_4Cu\\(N_3)_4\end{matrix}\right]$$

Läßt sich nach Methode II darstellen. Ausgangsstoffe: 4 g $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ in 20 ccm Methanol, 6 g Hexamethylentetramin in 20 ccm

Methanol; zur siedenden Lösung 3,3 g NaN_3 in 10 ccm heißen Wassers. Aus der braunen Flüssigkeit krystallisierten beim Abkühlen feine grüne Krystallnadeln. Ausbeute: 3 g (Präp. 1 und 2).

Die Verbindung 32 ist in neutralen Lösungsmitteln unlöslich, leicht löslich in Ammoniak, Äthylendiamin und beim Kochen auch in verdünnten Säuren. Verbrennt in der Flamme ruhig, explodiert sehr schwach bei 180—185° und ist gegen Schlag wenig empfindlich ($h = 10$ ccm mit 1 kg-Fallhammer).

$\left[Cu_2 \begin{matrix}(CH_2)_6N_4\\(N_3)_4\end{matrix}\right]$ Ber. Cu 29,20 Azid-N 38,61
Gef. Präp. 1 „ 28,93 „ 38,20
„ „ 2 „ 29,27 „ 38,55

33. Das Chinin-tetrazido-kupfer:

$[(N_3)_2Cu \cdot C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot Cu(N_3)_2] \cdot 3H_2O$

Konnte nach Methode II dargestellt werden. Ausgangsstoffe: 4 g $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ in 50 ccm heißen Methanols, 3,5 g Chinin in 50 ccm Methanol, 3,3 g NaN_3 in 10 ccm heißen Wassers. Ein grünlich-brauner Niederschlag schied sich sofort aus. Filtration und Waschen nach vollständiger Abkühlung der Lösung. Ausbeute: 5 g.

Das Präparat enthält $3H_2O$. Beim Entwässerungsversuch (3 Stdn. bei 120° C), verflüchtigt sich nicht das Krystallisationswasser, sondern es entweicht Stickstoffwasserstoffsäure. Möglicherweise ist deshalb das Wasser innerhalb des Komplexes gebunden. Verbindung 33 ist in neutralen Lösungsmitteln unlöslich, löst sich aber in Äthylendiamin, wobei das Chinin nachbleibt. In der Flamme verbrennt sie knisternd, explodiert bei etwa 149—151°, ist aber gegen Schlag unempfindlich.

$\left[Cu_2 \begin{matrix}(C_{20}H_{24}O_2N_2)\\(N_3)_4\end{matrix}\right]$ Ber. Cu 18,88 Azid-N 24,97
Gef. „ 18,80 „ 24,60

34. Das Chinidin-tetrazido-kupfer:

$[(N_3)_2Cu \cdot C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot Cu(N_3)_2]$

Wird ganz ebenso dargestellt, wie Verbindung 33, nur muß zur heißen Lösung ein großer Überschuß von NaN_3 hinzugegossen werden: 5 g NaN_3 in 20 ccm Wasser. Ein dunkelbrauner Niederschlag scheidet sich sofort aus. Ausbeute: 4,5 g. Das Präparat enthält aber zum Unterschied zu Verbindung 33 **kein** Krystallwasser, ist aber sonst in seinem Verhalten der Verbindung 33 sehr ähnlich. Explosionspunkt: 152—154°.

$\left[Cu_2 \begin{matrix}(C_{20}H_{24}O_2N_2)\\(N_3)_4\end{matrix}\right]$ Ber. Cu 20,52 Azid-N 27,13
Gef. „ 20,71 „ 26,97

35 und 36. Das Cinchonin- und Cinchonidin-tetrazido-kupfer: $\left[\begin{matrix}Cu \cdot C_{19}H_{22}ON_2 \cdot Cu\\(N_3)_4\end{matrix}\right]$

Beide Verbindungen konnten nach Methode II erhalten werden. Ausgangsstoffe: 4 g $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ in 50 ccm heißen Methanols, 5 g

Cinchonin oder Cinchonidin in 50 ccm Methanol, 3,3 g (im zweiten Fall 4 g) NaN_3 in 10 ccm Wasser. Ausbeute: 4 g (Präp. 1, 2 und 3).

Die Cinchoninverbindung ist ein grünlich-braunes, die Cinchonidinverbindung dagegen ein grünlich-gelbes Pulver und sind in ihren Eigenschaften den Chininkomplexen sehr ähnlich. Präparat 35 zersetzt sich bei 154—155° unter schwachem Knall und Entwicklung von schwarzem Rauch, verbrennt ruhig in der Flamme und ist gegen Schlag unempfindlich; Verbindung 36 zersetzt sich bei 169° zischend, entflammt, auf eine heiße Eisenplatte gestreut, ohne Explosion:

$\left[Cu_2 \begin{matrix}(C_{19}H_{22}ON_2)\\(N_3)_4\end{matrix}\right]$		Ber.	Cu	21,57	Azid-N	28,52
35.	„	Gef.	Präp. 1	„	20,94	„	27,52
		„	„ 2	„	21,25	„	28,22
36.	„	„	„	„	21,61	„	27,70

37. Das Brucin-tetrazido-kupfer:

$$\left[Cu \cdot C_{23}H_{26}O_4N_2 \cdot Cu \begin{matrix}\\(N_3)_4\end{matrix}\right]$$

Die Darstellung gelingt nach Methode II. Ausgangsstoffe: 4 g $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ in 50 ccm heißen Methanols, 5 g Brucin in 50 ccm Methanol, nach Hinzufügen von 3,3 g NaN_3 (in 10 ccm Wasser) zur heißen Lösung verschwand der sich gebildete bläuliche Niederschlag und es schied beim Abkühlen die grünlich-braune Verbindung 37 aus. Ausbeute: 4,5 g (Präp. 1 und 2).

Das trockne Präparat brennt ruhig im Feuer und zersetzt sich beim Erhitzen auf 145—147° mit schwachem Zischen unter Entwicklung von gelbem Rauch. Verbindung 37 ist nicht als ein Sprengstoff zu betrachten.

$\left[Cu_2 \begin{matrix}(C_{23}H_{26}O_4N_2)\\(N_3)_4\end{matrix}\right]$		Ber.	Cu	18,44	Azid-N	24,39
		Gef.	Präp. 1	„	18,38	„	24,30
		„	„ 2	„	18,50	„	24,40

38. Das Di-triäthanolamin-diazido-oxo-kupfer:

$$\left[Cu \begin{matrix}(N_3)_2\\O\end{matrix} Cu \left(N\begin{matrix}CH_2CH_2OH\\CH_2CH_2OH\\CH_2CH_2OH\end{matrix}\right)_2\right]$$

Diese letztbeschriebene Verbindung unterscheidet sich von den früheren dadurch, daß sie höchstwahrscheinlich eine O-Brücke besitzt. In den früheren (32—37) ist diese Rolle offenbar durchs große Aminmolekül vertreten. Allerdings sind zur Bestätigung der Formel der Verbindung 38 vorläufig keine anderen Beweise vorhanden als die ziemlich gut übereinstimmenden Analysen. Die Frage, ob auch die beiden Triäthanolaminmoleküle (mit „tri“ bezeichnet) an der Brückenbildung beteiligt sind, bleibt offen.

Die Verbindung ließ sich nach Methode II darstellen. Zu 4 g $Cu(NO_3)_2.3H_2O$, in 50 ccm Wasser, wurden 15 g Triäthanolamin hinzugefügt. Beim Aufkochen löste sich der anfangs gebildete grüne Niederschlag leicht auf, wobei eine blauviolette, offenbar $[Cu(tri)_4](NO_3)_2$ enthaltende Lösung entstand. Nach Hinzufügen von 3,3 g NaN_3, in 20 ccm Wasser gelöst, wurde die Lösung grün und es begann schon in der Hitze sich ein erbsengrüner, krystalliner Niederschlag auszuscheiden, der nach Abkühlen das ganze Gefäß füllte. Nach Absaugen, Auswaschen mit kaltem Wasser und Trocknen im Exsiccator, war das Präparat rein. Ausbeute: 4,5 g (Präp. 1 und 2). Die Verbindung krystallisiert ohne Wasser, da sie beim 5-stündigen Trocknen bei 110—120° nur 0,22% an Gewicht verlor (Präp. 3).

Die komplexbildende Fähigkeit des Triäthanolamins ist so groß, daß man dieses im technischen Diäthanolamin durch Darstellung des Komplexes nachweisen kann: 5 g $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ in 50 ccm Wasser werden zu 20 g des zu untersuchenden Diäthanolamins (Kahlbaum, technisch) hinzugefügt, aufgekocht und dann eine Lösung von 3,3 g NaN_3 in 10 ccm heißen Wassers hinzugegeben. Nach 25 Stunden ist der Komplex, das Triäthanolamin enthaltend, auskrystallisiert. Ausbeute: 0,6 g (Präp. 4). Die Bildung einer Diäthanolamin enthaltenden Verbindung konnte nicht beobachtet werden.

Die Darstellung des Komplexes gelingt auch nach Methode III (Präp. 5), da sich das $Cu(N_3)_2$ leicht in einer Triäthanolaminazidlösung mit dunkelgrüner Farbe löst.

Das reine Präparat — in erbsengrünen Krystallen — löst sich in neutralen Lösungsmitteln nicht. Beim Stehen unter Wasser zersetzt es sich langsam mit $Cu(OH)_2$-Ausscheidung; auch unter Alkohol zerfallen und zersetzen sich die Krystalle. Kalte verdünnte Säuren bewirken $Cu(N_3)_2$-Ausscheidung, weshalb das Präparat schwarz wird; beim Erwärmen löst sich das Präparat leicht auf. Außerdem löst es sich leicht in konz. Ammoniak, Äthylendiamin, Pyridin und anderen organischen Basen mit blauer, violetter oder grüner Farbe.

Die Verbindung 38 schmilzt bei 172° C und zersetzt sich langsam bei weiterem Erhitzen ohne zu explodieren. Im Feuer verbrennt sie ruhig, ist gegen Schlag und Reiben sehr unempfindlich und ist deshalb als Sprengstoff nicht anzusehen.

$$\left[\begin{matrix} & (N_3)_2 \\ Cu_2 & O \\ & (C_6H_{15}O_3N)_2 \end{matrix}\right]$$

	Ber.	Cu	24,18	Azid-N	16,00
Gef.	Präp. 1	„	24,23	„	16,26
„	„ 2	„	24,35	„	16,36
„	„ 3	„	24,55	„	16,54
„	„ 4	„	23,95	„	16,17
„	„ 5	„	25,07	„	16,64

Weitere Versuche

Um festzustellen, ob auch die übrigen schwachen und sehr schwachen organischen Basen sich komplexbildend betätigen können, wurden Syn-

thesen nach Methode II mit 45 weiteren organischen Basen durchgeführt. Wenn nun in allen diesen Fällen überhaupt Niederschläge erzielt werden konnten, so bestanden sie entweder aus $Cu(N_3)_2$, aus einem undefinierten Gemisch mit $Cu(N_3)_2$ oder enthielten das Kupferazid überhaupt nicht.

Lösend wirkten aufs $Cu(N_3)_2$ von dieser Anzahl nur das Acetonitril und Diäthanolamin, wobei die Lösungen zur Krystallisation nicht gebracht werden konnten.

Von den Alkaloiden wurde nur noch Strychnin untersucht, auch dieses lieferte mit dem $Cu(N_3)_2$ keine Komplexe.

Man kann somit sagen, daß fast alle gewöhnlichen komplexbildenden Basen untersucht und die erhaltenen Verbindungen hier und im Teil II der Arbeit beschrieben worden sind. Alle übrigen Basen liefern folglich keine komplexen Kupferazidverbindungen.

Folgerungen

Wie aus den Formeln der dargestellten Verbindungen ersichtlich, gelang es nicht die Koordinationszahl 4 zu überschreiten. Die Mehrzahl der Verbindungen besitzt die Koordinationszahl 3. Eine noch geringere Zahl nämlich 2, konnte nur bei einwertigem Cu-Zentralion am Beispiel der Phenylhydrazinverbindung (hier nicht beschrieben) erhalten werden.

Enthält das Molekül des organischen Liganden zwei salzbildende Stickstoffatome, so können solchen Komplexen auch höhere Koordinationszahlen zugeordnet werden. Die Piperazinverbindung (Verbindung 29 S. 320) gehört z. B. zur Gruppe II $\left[Cu^{(Amin)}_{(N_3)_2}\right]$ mit der Koordinationszahl 3; doch könnte auch das zweite N eine Stelle besetzen und die Verbindung würde sich dann in die Gruppe I $\left[^{(Amin)_2}_{(N_3)_2}\right]$ einreihen. Die Wahl wird hier gewissermaßen durch die Farbe der Verbindungen erleichtert, denn es zeigte sich, daß von 22*) dargestellten und zur letzteren Gruppe gehörigen Nichtelektrolyten 19 grün, die übrigen aber braun oder gelbbraun gefärbt sind. Von den ebenfalls 22 zur Gruppe $\left[Cu^{(Amin)}_{(N_3)_2}\right]$ gehörenden Verbindungen erwiesen sich aber nur 9 als grünlich braun, die übrigen waren braun bis schwarzbraun, unter jenen aber 4 mit 2 N-Atomen. Auf Grund der grünlichen Färbung müßten die Liganden dieser letzten Verbindungen ebenfalls 4 Koordinationsstellen einnehmen und

*) Einschließlich der in der Z. f. anorg. u. allg. Chem. beschriebenen.

wären folglich in die Gruppe I einzureihen. Es sind das die Verbindungen mit Benzidin (21, grünlich-grau), o-Tolidin (22, grünlich-schwarz), o-Dianisidin (23, fast schwarz) und Piperazin (29, grün). Formell gehören sie aber zu II, wo sie auch in der Arbeit zu finden sind.

Die Nichtelektrolyte der Formel $\left[Cu^{(Amin)}_{(N_3)_4}Cu\right]$ mit der Koordinationszahl 3 besitzen wie die der II. Gruppe ebenfalls eine braune oder bräunlich-grüne Farbe und sind amorphe Pulver (sehr fein krystallin).

Bei noch weiterer Verminderung der Koordinationszahl (in Verbindungen mit einwertigem Kupfer), ändert sich die Farbe auf weiß (das Phenylhydrazinazido-kupfer).

Aus der Zusammensetzung der dargestellten Präparate folgt weiter, daß im allgemeinen die Koordinationszahl sich mit der Größe der Liganden vermindert. Doch gibt es auch Fälle, wo ein organisches Molekül zwei oder eine Stelle einnimmt. So gelang es, mit dem Pyridin und β-Picolin die Verbindungen der Formeln $\left[Cu^{(Amin)_2}_{(N_3)_2}\right]$ und $\left[Cu^{(Amin)}_{(N_3)_2}\right]$ darzustellen.

Isomere organische Amine reagieren dabei nicht immer übereinstimmend: mit dem α-Picolin konnte nämlich nur eine Verbindung, ein organisches Molekül enthaltend, also eine koordinativ ungesättigte Verbindung erhalten werden; alle Versuche auch die Verbindung $\left[Cu^{(\alpha\text{-Picolin})_2}_{(N_3)_2}\right]$ darzustellen, scheiterten. Offenbar wirkt die CH_3-Gruppe in der α-Stellung sterisch hindernd. Dieses sonderbare Verhalten der isomeren Liganden konnte auch beim 2,4-Dimethylpyridin festgestellt werden: nur Komplexe mit einem Molekül ließen sich synthetisieren, während das 2,6-Dimethylpyridin und das 2,4,6-Trimethylpyridin dagegen nur Verbindungen mit 2 Molekülen, also mit der Koordinationszahl 4 lieferten. Das Verhalten des α-Picolins und des 2,4-Dimethylpyridins fällt weiter um so mehr auf, daß es viel größere Moleküle gibt, die sich zu je 2, an ein Cu-Zentralion anlagern können, z. B. das Isochinolin (Verbindung 11), das 6- und 7-Methylchinolin (Verbindung 12 und 13), das Tetrahydro-β-naphthylamin (Verbindung 3), Bornylamin (Verbindung 4) und andere.

Einen Aufschluß hierüber liefern auch die Dissoziationskonstanten der Basen nicht, denn komplexbildend treten auf wie stärkere, so auch schwächere. So konnten z. B. wie mit p-Nitrosodimethylanilin ($K = 1{,}9.10^{-10}$), so auch mit Methylamin ($K = 4{,}2.10^{-4}$) wohldefinierte Verbindungen erhalten werden.

Die Komplexe mit isomeren Liganden sind in ihren Eigenschaften einander sehr ähnlich. Doch kommen auch Unterschiede vor: es ist z. B. die Cinchoninverbindung (35) grünlichbraun, die Cinchonidinverbindung dagegen gelblich-grün gefärbt. Noch größere Unterschiede scheinen in den Zersetzungspunkten und den explosiven Eigenschaften der Verbindungen mit isomeren Liganden zu bestehen. Das Di-6-methylchinolin-diazido-kupfer(12) zersetzt sich z. B. bei 210—213°, die isomere 7-Verbindung (13) dagegen schon bei 138—160°; ähnliches läßt sich auch bei den o-, m- und p-Toluidinen (14, 15, 16) und den Xylidinen (18, 19) beobachten.

Im allgemeinen nimmt die Brisanz der Verbindungen mit steigendem %-Gehalt der organischen Substanz ab. Deshalb sind die Verbindungen der Gruppe $\left[Cu^{(Amin)}_{(N_3)_2}\right]$ am stärksten explosiv, wenig dagegen die der Gruppe $\left[Cu^{(Amin)_2}_{(N_3)_2}\right]$. Bei den Verbindungen der Gruppe $\left[Cu^{(Amin)}_{(N_3)_4}Cu\right]$ macht sich aber schon die spezifisch brisanzhemmende Wirkung der großen organischen Moleküle bemerkbar. Sie sind deshalb ihrem Verhalten nach fast nicht mehr als Explosivstoffe zu betrachten.

Sonderbarerweise steht die Schlagempfindlichkeit der Präp. nicht immer mit dem %-Gehalt an Azid-N in Übereinstimmung: so detoniert z. B. das Hexamethylentetramin-tetrazido-kupfer (Verbindung 32, mit 38,61% Azid-N) bei $h = 10$ cm des 1-kg-Fallhammers, das Chinolin-diazido-kupfer (28, mit 30,38% Azid-N) aber schon bei h = 2 cm; desgleichen detoniert das 2,4-Dimethylpyridin-diazido-kupfer (27, mit 33,13% Azid-N) ebenfalls vom Schlage leicht.

Daraus ist ersichtlich, daß die explosiven Eigenschaften der Komplexe nicht einzig und allein von %-Gehalt an Azid-N abhängen, sondern daß auch die in den Komplex eingeführten organischen Moleküle eine spezifische brisanzhemmende Wirkung ausüben.

Zusammenfassung

Nichtelektrolyte des Kupferazids mit 38 organischen Basen sind dargestellt und ihre Eigenschaften auf den S. 309—323 beschrieben worden.

Außer diesen und den in der Z. f. anorg. u. allg. Chem. beschriebenen Komplexen mit Ammoniak, Methylamin, Äthylamin, Propylamin, Butylamin, Äthylendiamin, Propylendiamin, Pyridin, Anilin, p-Chlor- und p-Bromanilin und Monoäthanolamin konnten keine anderen Nichtelektrolyte als definierte Verbindungen mehr dargestellt werden, obgleich etwa 45 weitere organische Basen untersucht wurden. Mit den Basen: Isopropylamin, sekundärem Butylamin, γ-Picolin, Coniin und anderen Alkaloiden wurden keine Synthesen durchgeführt, da sie uns nicht zugänglich waren.

Über die Größe der Koordinatszahlen und das Verhalten der organischen Liganden siehe „Folgerungen".

Register

für Journal für praktische Chemie

Neue Folge, Band 161 und 162

Autorenregister

Adickes, F., Über die Herstellung einiger Säuren, Ester und anderer Derivate **161**, 271.

Albers, H. u. W. Schmidt, Über die Autoxydation von α-Olefinketonen **162**, 91.

Amerongen, van G. J. u. R. Houwink, Wie der Schwefel im vulkanisierten Gummi gebunden ist **161**, 261.

Arhimo, A. A. s. A. I. Virtanen.

Barthel, R., Zur Kenntnis der Phenol - Formaldehydharze - Resole: Acetylierung von Phenolalkoholen **161**, 77.

Bergek, T. s. E. Hägglund.

Brill, R., Über das Verhalten von Polyamiden beim Erhitzen **161**, 49.

Cirulis, A. u. M. Straumanis, Über die Azide der organischen Basen **161**, 65. — Die Komplexverbindungen des Kupfer(II)-azids, III. Nichtelektrolyte mit organischen Basen **162**, 307.

Döhle, W. s. H. Staudinger.

Fink, Hermann u. Felix Just, Über das Schicksal des Vitamins B_1 der Gerste in der Graupenmühle **162**, 113.

Haas, H., Über die Zusammensetzung des Kohlenhydratanteils des Rotbuchenholzes **161**, 113.

Hägglund, E., H. Heiwinkel u. T. Bergek, Über die Einwirkung von Sulfitkochsäuren auf Zuckerarten und die Vergärbarkeit von Sulfitablaugen verschiedener Herkunft **162**, 2.

Heick, O. s. H. Staudinger.

Heiwinkel, H. s. E. Hägglund.

Houwink, R. s. G. J. van Amerongen.

Hückel, W., Der Wertigkeitsbegriff **161**, 241.

Husemann, E. u. O. H. Weber, Die Bestimmung des Molekulargewichtes von Cellulosen nach einer Endgruppenmethode. 304. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen **161**, 1.

Husemann, E. s. O. H. Weber.

Jännes, L., s. A. I. Virtanen.

Jirgensons, B., Molekulargewichtsbestimmungen durch Fällungstitration **161**, 30. — Über die Umwandlung einiger Sphäroproteine in Linearproteine bei Desaminierung **161**, 181 u. 293; **162**, 224. — Viscositätsmessungen an Lösungen verschiedener Desaminoproteine **162**, 237.

Just, Felix s. Hermann Fink.

Kämmerer, Hermann s. Werner Kern.

Kern, Werner und Hermann Kämmerer, Die chemische Molekulargewichtsbestimmung von Polystyrolen I **161**, 81 u. 289.

Komppa, Gustav, Über die Lage der Substituenten in der Reychlerschen Sulfocamphersäure und dem sog. β-Bromcampher **162**, 19.

Matthes, A., Grundlagen einer viscosimetrischen Polymerisationsgradbestimmung und gestaltliche Verhältnisse der Polyamide in Lösung **162**, 245.
Mauthner, F., Die Synthese des Glucobunteins **161**, 280. — Über die Konstitution des Glucoresacetophenons und neue synthetische Glucoside **161**, 284.
Myrbäck, Karl, Der enzymatische Abbau der Stärke und der Bau der Stärkemakromoleküle **162**, 29.

Nienhaus, Heinrich s. Max Trautz.
Nilsson, Torsten s. L. Smith.

Pfeiffer, P., Die Koordinationszahlen der Elemente **162**, 279.
Pflugmacher, Dietrich s. Robert Schwarz.

Ruhnke, Margot s. Robert Schwarz.

Schmidt, W. s. H. Albers.
Schulz, G. V., Zur Methodik der Berechnung von Molekulargewichten aus osmotischen Daten **161**, 147.
Schulz, G. V. u. Gertrud Sing, Über den Anstieg der spezifischen Viscosität makromolekularer Lösungen im Bereich kleiner Konzentrationen **161**, 161.
Schwarz, Robert, Pyrogene Kohlenwasserstoffsynthesen im Abschreckrohr. Nach Versuchen von Dietrich Pflugmacher und Margot Ruhnke **161**, 137.
Sing, Gertrud s. G. V. Schulz.
Smith, Lennart, Zur Kenntnis der Reaktion zwischen Chlorhydrinen und Ammoniak oder Aminen **162**, 63.
Staudinger, Hansjürgen siehe Hermann Staudinger.
Staudinger, H. u. W. Döhle, Über Inklusionscellulosen **161**, 219.
Staudinger, H., W. Döhle u. O. Heick, Über topochemische Reaktionen der Cellulose **161**, 191.
Staudinger, Hermann u. Hansjürgen Staudinger, Über Halogenderivate der Kautschukkohlenwasserstoffe. 312. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen **162**, 148.
Straumanis, M. s. A. Cīrulis.
Sundman, Jac. s. A. I. Virtanen.

Trautz, Max, Zur Vorstellung vom chemischen Reaktionsereignis; einiges über Ursprung, Leistung und Grenzen davon **162**, 121. — Über die Brauchbarkeit des Gleichförmigkeitsprinzips von H. Kamerlingh-Onnes für die Voraussagung von Reibungsgrößen **162**, 218.
Trautz, Max und Heinrich Nienhaus, Austauscherleistung, Dampfdruckisothermen und Benetzungswärmen einiger technischer H^+-Austauscher **162**, 181.

Virtanen, Artturi I., A. A. Arhimo†, Jac. Sundman u. L. Jännes, Vorkommen und Bedeutung der Oxalessigsäure in grünen Pflanzen **162**, 71.

Weber, O. H. u. E. Husemann, Über Zusammenhänge zwischen Carboxylgehalt und Polymerisationsgrad von Cellulosen bei der Vorreife der Viscose und der Chlorbleiche. 305. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen **161**, 20.
Weber, O. H. s. E. Husemann.

Sachregister

Acetylierung umgefällter Cellulosen (H. Staudinger u. Mitarb.) **161**, 215.
Acetylierung von Zellstoffen (H. Staudinger u. Mitarb.) **161**, 214.
d,l-ω-Acetyl-oxycamphersäure (G. Komppa) **162**, 26.
Äthylaminazid (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **161**, 69.
Äthylendiaminazid (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **161**, 71.
Äthylhydrobalate (H. u. Hj. Staudinger) **162**, 159.
Äthylhydrokautschuk (H. u. Hj. Staudinger) **162**, 159.
Äthylnitrit (F. Adickes) **161**, 275.
Äthylpolyprane (H. u. Hj. Staudinger) **162**, 162.
Äthylpolyprane, K_m-Werte der (H. u. Hj. Staudinger) **162**, 162.
Aktivierungsversuch (P. Pfeiffer) **162**, 290.
Albumin (B. Jirgensons) **162**, 227.
Allylaminazid (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **161**, 70.
Aluminium (P. Pfeiffer) **162**, 293.
Amidocyclohexanazid (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **161**, 74.
Amidoguanidinazid (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **161**, 73.
Aminosulfonate (P. Pfeiffer) **162**, 282, 296.
Aminverbindungen (P. Pfeiffer) **162**, 286.
Ammoniakverbindungen (P. Pfeiffer) **162**, 286.
α-Amylase (K. Myrbäck) **162**, 33.
Amylopektin (K. Myrbäck) **162**, 33.
Amylose (K. Myrbäck) **162**, 33.
Anisidin-diazido-kupfer (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **162**, 315.
Antimon (P. Pfeiffer) **162**, 292, 293.
Arsen (P. Pfeiffer) **162**, 282.
Arsenate (P. Pfeiffer) **162**, 282.
Arsoniumsalze (P. Pfeiffer) 162, 282.
Asymmetrieisomerie (P. Pfeiffer) **162**, 298.
Atomkalotten nach Stuart (G. J. van Amerongen u. R. Houwink) **161**, 263.
H^+-Austauscher (Austauscherleistung, Dampfdruckisothermen u. Benetzungswärmen einiger technischer . . .) (M. Trautz u. H. Nienhaus) **162**, 181
Austauscher B 200 (M. Trautz u. H. Nienhaus) **162**, 192.
Austauscher C 200 (M. Trautz u. H. Nienhaus) **162** 192.
Austauscher (Definition des . . .) M. Trautz u. H. Nienhaus) **162**, 182.
Austauscher (Kennzeichnung und Untersuchung von ...) (M. Trautz u. H. Nienhaus) **162**, 186.
Austauscherleistungen (gegenüber Lösungen) M. Trautz u. H. Nienhaus) **162**, 188.
Austauscher (Reproduzierbarkeit eines . . .) (P. Pfeiffer) **162**, 186.
Austauschmessungen (M. Trautz u. H. Nienhaus **162**, 189, 195.
Azide (Über die ... der organischen Basen) A. Cīrulis u. M. Straumanis) **160**, 65.

Bacillus macerans (K. Myrbäck) **162**, 35.
Barium (P. Pfeiffer) **162**, 286.
Baumwollcellulosen (Über das Verhalten von nativen . . . bei der Acetylierung) (H. Staudinger u. Mitarb.) **161**, 210.
Benetzungswärme (von Austauschern) (M. Trautz u. H. Nienhaus) **162**, 185, 213.
Benzidin-diazido-kupfer (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **162**, 316.
Benzimidazol-diazido-kupfer (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **162**, 321.

Benzoesäuremethylester (F. Adikkes) **161**, 274.
Benzylaminazid (A. Cīrulis und M. Straumanis) **161**, 73.
Beryllium (P. Pfeiffer) **162**, 288, 296.
Berylliumcarbid (P. Pfeiffer) 162, 284.
Beziehungen zwischen $[\eta]$ und $[\eta']$ (A. Matthes) **162**, 254.
Bindungsform von Schwefel an Kautschuk (J. G. van Amerongen u. R. Houwink) **161**, 264.
Blei (P. Pfeiffer) **162**, 286, 287.
Bor (P. Pfeiffer) **162**, 287, 288.
Bornitrid (P. Pfeiffer) **162**, 301.
Borosilicat (P. Pfeiffer) **162**, 296.
Brombalata (H. u. Hj. Staudinger) **162**, 164.
Brombalata (Bestimmung des K_m-Wertes von . . .) (H. u. Hj. Staudinger) **162**, 165.
Brombenzolcellulose (H. Staudinger u. W. Döhle) **161**, 229.
ω-Bromcamphersäure (G. Komppa) **162**, 23.
d,l-ω-Bromcamphersäure-äthylester (G. Komppa) **162**, 25.
d,l-ω-Bromcamphersäure-methylester (G. Komppa) **162**, 24.
Brucin-tetrazido-kupfer (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **162**, 323.
n-Butylaminazid (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **161**, 69.
Butyryl-essigester (E. Adickes) **161**, 272.

Cadmium (P. Pfeiffer) **162**, 293.
Cadmium-phtalocyanin (P. Pfeiffer) **162**, 285.
Cäsium (P. Pfeiffer) **162**, 287.
Calcium (P. Pfeiffer) **162**, 286.
d,l-ω-Camphansäure (G. Komppa) **162**, 26.
ω-Camphersulfonsäure (G. Komppa) **162**, 23.
d,l-β-Campholytsäure (G. Komppa) **162**, 24.
d,l-α-Campholytsäure-äthylester (G. Komppa) **162**, 25.
d,l-ω-Campholytsäure-methylester (G. Komppa) **162**, 24.
Caprinsäure-äthylester (F. Adickes) **161**, 274.
Caprylsäure-äthylester (F. Adickes) **161**, 274.
Carbide (P. Pfeiffer) **162**, 284.
Carboxyl-apocamphersäure (G. Komppa) **162**, 28.
Casein (B. Jirgensons) **162**, 227.
Cellulose (Acetylierung der . . .) (H. Staudinger u. Mitarb.) **161**, 191.
Cellulose, aktive (H. Staudinger u. Mitarb.) **161**, 200.
Cellulose (Analysen von inaktiven und aktiven . . .) H. Staudinger u. W. Döhle) **161**, 219.
Cellulose (gegenseitige Umwandlung von aktiven in inaktive . . .) (H. Staudinger u. Mitarb. **161**, 191.
Cellulose, halbaktive (H. Staudinger u. Mitarb.) **161**, 191.
Cellulose, inaktive (H. Staudinger u. Mitarb. **161**, 200.
Cellulose (topochemische Reaktionen der . . .) H. Staudinger u. (Mitarb.) **161**, 191.
Cellulosealdehyde (Herstellung und Charakterisierung der . . .) (E. Husemann und O. H. Weber) **161**, 4.
Cellulosealdehyde (Oxydation der . . . mit Natriumhypochloritlösung) (E. Husemann u. O. H. Weber) **161**, 11.
Cellulosealdehyde (Oxydation der . . . mit Natriumhypojodit) (E. Husemann u. O. H. Weber) **161**, 6.
Cellulosefasern (Einfluß der Reinigung auf das Verhalten der . . .) (H. Staudinger u. W. Döhle) **161**, 232.
Cer (P. Pfeiffer) **162**, 287.
Chalkogenide (P. Pfeiffer) **162**, 287.
Chinidin-tetrazido-kupfer (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **162**, 322.
Chinin-tetrazido-kupfer (A. Cīrulis u. (M. Straumanis) **162**, 322.
Chinolin-diazido-kupfer (A. Cīrulis u. (M. Straumanis) **162**, 320.
Chlor (P. Pfeiffer) **162**, 282.
Chlorbalata (H. u. Hj. Staudinger) **162**, 169.
Chlorbalata (K_m-Werte von . . .) (H. u. Hj. Staudinger) **162**, 170.
Chlorbleiche (O. H. Weber und E. Husemann) **161**, 24.
Chlorbuna (H. u. Hj. Staudinger) **162**, 167, 169.
Chlorbuna (K_m-Werte von . . .) (H. u. (Hj. Staudinger) **162**, 170.

Chlorhydrine (Zur Kenntnis der Reaktion zwischen . . .n und Ammoniak oder Aminen) (L. Smith) **162**, 63.

Chlorkautschuk (H. u. Hj. Staudinger) **162**, 167, 169.

Chlorkautschuk (K_m-Werte von . . .) (H. u. Hj. Staudinger) **162**, 170.

Chlorkautschuk (Konstitution des . . .) (H. u. Hj. Staudinger) **162**, 170.

Chlorkupfersalze (P. Pfeiffer) **162**, 292.

Chlorophylle (P. Pfeiffer) **162**, 285, 299.

Chloropren (H. u. Hj. Staudinger) **162**, 165.

Chloropren (Analyse von . . .) (H. u. Hj. Staudinger) **162**, 166.

Chloropren (Bestimmung des K_m-Wertes von . . .) (H. u. Hj. Staudinger) **162**, 166.

Chlorsalze (P. Pfeiffer) **162**, 293.

Chrom (P. Pfeiffer) **162**, 281, 283, 296.

Cinchonidin-tetrazido-kupfer (A. Cīrulis und M. Straumanis) **162**, 323.

Cinchonin-tetrazido-kupfer (A. Cīrulis und M. Straumanis) **162**, 322.

Cyanosalze (P. Pfeiffer) **162**, 289, 297, 301.

Danburit (P. Pfeiffer) **162**, 296.

Dartex (H. u. Hj. Staudinger) **162**, 169.

Depolymerisationskinetik des Perlon L (A. Matthes) **162**, 258.

Desaminoalbumin (B. Jirgensons) **161**, 183, 226, 300.

Desaminocasein (B. Jirgensons) **162**, 226.

Desaminoedestin (B. Jirgensons) **162**, 226.

Desaminogelatine (B. Jirgensons) **162**, 238.

Desaminogliadin (B. Jirgensons) **162**, 238.

Desaminohämoglobin (B. Jirgensons) **162**, 226; **161**, 294.

Desaminoprotein (B. Jirgensons) **162**, 227.

Desaminoproteine (Viscositätsmessungen an Lösungen verschiedener . . .) (B. Jirgensons) **162**, 237.

Desaminoserumalbumin (B. Jirgensons) **162**, 237.

Desaminoserumglobulin (B. Jirgensons) **162**, 238.

β-Dextrin (K. Myrbäck) 162, 40.

α-Dextrine (K. Myrbäck) **162**, 43.

Dextrine (Phosphorgehalt) (K. Myrbäck) **162**, 58.

Dextrinogenamylase (K. Myrbäck) **162**, 43.

Diäthylaminazid (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **161**, 70.

Di-allylamin-diazido-kupfer (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **162**, 309.

Diamidopropanolazid (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **161**, 72.

Di-aminocyclohexan-diazido-kupfer (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **162**, 312.

Di-2-aminothiazol-diazido-kupfer (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **162**, 313.

o-Dianisidin-diazido-kupfer (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **162**, 317.

Di-benzylamin-diazido-kupfer (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **162**, 309.

Di-bornylamin-diazido-kupfer (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **162**, 310.

Di-n-butylaminazid (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **161**, 71.

Differentialthermometer (M. Trautz u. H. Nienhaus) **162**, 212.

Di-isoamylaminazid (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **161**, 71.

Diisobutylaminazid (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **161**, 71.

Di-isochinolin-diazido-kupfer (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **161**, 313.

Dimethylaminazid (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **161**, 70.

2,3-Dimethyl-butadien (R. Schwarz) **161**, 146.

Di-6-methylchinolin-diazido-kupfer (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **162**, 314.
Di-7-methylchinolin-diazido-kupfer (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **162**, 314.
Dimethylglucose (K. Myrbäck) **162**, 33.
2,4-Dimethylpyridin-diazido-kupfer (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **162**, 319.
Di-2,6-dimethylpyridin-diazido-kupfer (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **162**, 311.
β,β'-Dioxydiäthylsulfid-diacetat (F. Adickes) **161**, 276.
Diphenyl-α-fluor-essigsäure-äthylester (F. Adickes) **161**, 277.
Diphenylfluoressigsäure-methylester (F. Adickes) **161**, 278.
Di-β-picolin-diazido-kupfer (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **162**, 311.
Di-piperidin-diazido-kupfer (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **162**, 312.
Di-n-propylaminazid (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **161**, 70.
Di-tetrahydro-β-naphthylamin-diazido-kupfer (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **162**, 310.
Di-triäthanolamin-diazido-oxo-kupfer (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **162**, 323.
Di-2,4,6-trimethylpyridin-diazido-kupfer (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **162**, 312.
m-Divinylbenzol (R. Schwarz) **161**, 146.
Doppelcyanide (P. Pfeiffer) **162**, 286.
Dusarit (Austauscher) (M. Trautz u. H. Nienhaus) **162**, 192.

Edestin (B. Jirgensons) **161**, 182; **162**, 227.
Eisen (P. Pfeiffer) **162**, 281.
Elastizität (H. u. Hj. Staudinger) **162**, 178.
Endgruppenbestimmung (A. Matthes) **162**, 249.
Entwässerungszahlen (M. Trautz u. H. Nienhaus) **162**, 206.
Epichlorhydrin (L. Smith) **162**, 68.
Erbse (A. I. Virtanen u. Mitarb.) **162**, 78.
Erdalkalimetalle (P. Pfeiffer) **162**, 285.
Europium (P. Pfeiffer) **162**, 287.

Fällungstitration (Molekulargewichtsbestimmung durch . . .) (B. Jirgensons) **161**, 30.
Fällungsversuche an Nitrocellulosen (Aceton–Wasser) (B. Jirgensons) **161**, 39.
Fällungsversuche an Stärketriacetaten (Chloroform-Äther) (B. Jirgensons) **161**, 39.
Fluorosalze (P. Pfeiffer) **162**, 284, 286, 292.
Fructosesulfonsäure (E. Hägglund u. Mitarb. **162**, 15.

Gelatine (Abhängigkeit der Fällbarkeit vom Molekulargewicht für die Abbauprodukte der . . .) (B. Jirgensons) **161**, 42.
Germanium (P. Pfeiffer) **162**, 293.
Germaniumdioxyd (P. Pfeiffer) **162**, 298.
Germaniumnitrid (P. Pfeiffer) **162**, 298.
Gerste (A. I. Virtanen u. Mitarb.) **162**, 78.
Gerste (H. Fink u. F. Just) **162**, 113.
Gerstenfuttermehl (H. Fink u. F. Just) **162**, 117.
Gerstengraupen (H. Fink u. F. Just) **162**, 113.
Gerüstanalyse (M. Trautz u. H. Nienhaus) **162**, 188.
Gleichförmigkeitsprinzip von H. Kamerlingh-Onnes (Über die Brauchbarkeit des . . . für die Voraussagung von Reibungsgrößen) (M. Trautz) **162**, 218.
Glucobutein (F. Mauthner) **161**, 282.
Glucoisopäonol (F. Mauthner) **161**, 286.
Glucoorcacetophenon (F. Mauthner) **161**, 287.
Glucoresacetophenon (Methylierung des . . .) (F. Mauthner) **161**, 285.

Glucoresacetophenon (Über die Konstitution des . . . und neue synthetische Glucoside (F. Mauthner) **161**, 284.
Glykogen (Abbauprodukte des . . .) (B. Jirgensons) **161**, 40.
Glykogen (Abhängigkeit der Fällbarkeit vom Molekulargewicht für die Abbauprodukte des . . .) (B. Jirgensons) **161**, 42.
Glyceringlycid (L. Smith) **162**, 66.
Glycerin - α - monochlorhydrin (L. Smith) **162**, 64.
Gold (P. Pfeiffer) **162**, 288.
Grenzdextrin (K. Myrbäck) **162**, 35.
Guanidinazid (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **161**, 72.

Hämoglobin (B. Jirgensons) **162**, 227.
Hafer (A. I. Virtanen) **162**, 78.
Halogenderivate der Kautschukkohlenwasserstoffe (H. und Hj. Staudinger) **162**, 148.
Halogenide (P. Pfeiffer) **162**, 286.
Herstellung einiger Säuren, Ester u. anderer Derivate (F. Adickes) **161**, 271.
Hexacidoplatinate (P. Pfeiffer) **162**, 293.
Hexafluorosilicate (P. Pfeiffer) **162**, 293.
Hexamethylendiamin - Adipinsäure-Kondensat (R. Brill) **161**, 53.
Hexamethylentetramin - tetrazidokupfer (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **162**, 321.
Holocellulose (E. Hägglund und Mitarb.) **162**, 17.
Hydrochlorbalata (H. u. Hj. Staudinger) **162**, 155.
Hydrochlorkautschuk (H. u. Hj. Staudinger) **162**, 155.
Hydrolyse des Perlon L (A. Matthes) **162**, 262.
Hydroxosalze (P. Pfeiffer) **162**, 294.
α - Hydroxylamino - isobuttersäurenitril (F. Adickes) **161**, 279.

Inklusionscellulosen (H. Staudinger u. W. Döhle) **161**, 219.
Inklusionscellulosen (Aufbau der...) (H. Staudinger u. W. Döhle) **161**, 234.
Intermolekulare Bindung (J. G. van Amerongen u. R. Houwink) **161**, 267.
Ionogene Reste (P. Pfeiffer) **162**, 284.
Iridium (P. Pfeiffer) **162**, 281, 283.
Isobutylaminazid (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **161**, 70.
d,l-Isolauronolsäure (G. Komppa) **162**, 24.
Isolauronolsäure - dibromid (G. Komppa) **162**, 25.
cis-trans - Isomerie (P. Pfeiffer) **162**, 291.
Isopren (R. Schwarz) **161**, 146.

Jod (P. Pfeiffer) **162**, 296.
Jodoniumsalze (P. Pfeiffer) **162**, 289.

Kautschukdisulfid-Vierring (J. G. van Amerongen u. R. Houwink) **161**, 265.
Kautschuksulfid-Dreiring (J. G. van Amerongen u. R. Houwink) **161**, 266.
α-Ketoglutarsäure (A. I. Virtanen u. Mitarb.) **162**, 89.
β-Ketosäureester (F. Adickes) **161**, 272.
Kobalt (P. Pfeiffer) **162**, 281, 283.
Kobalt(II)-Salze (P. Pfeiffer) **162**, 291.
Kohlenstoff (P. Pfeiffer) **162**, 287, 288.
Kohlenwasserstoffsynthesen (Pyrogene . . . im Abschreckrohr) (R. Schwarz) **161**, 137.
Konfiguration (Plane) (P. Pfeiffer) **162**, 298.
Konfiguration (Tetraedrische) (P. Pfeiffer) **162**, 295.
Koordinationszahl 2 (P. Pfeiffer) **162**, 301.
Koordinationszahl 3 (P. Pfeiffer) **162**, 300.
Koordinationszahl 4 (P. Pfeiffer) **162**, 295.
Koordinationszahl 6 (P. Pfeiffer) **162**, 290.
Koordinationszahl 8 (P. Pfeiffer) **162**, 289.
Koordinationszahlen (Abhängigkeit der . . . von der Wertigkeit der Elemente) (P. Pfeiffer) **162**, 280.

Koordinationszahlen der Elemente (P. Pfeiffer) **162**, 279.
Koordinationszahlen (Konstante und wechselnde ... der Elemente) (P. Pfeiffer) **162**, 283.
Koordinationszahlen und sterischer Aufbau (P. Pfeiffer) **162**, 289.
Koordinationszahlen (Verteilung der ... auf die einzelnen Elemente) (P. Pfeiffer) **162**, 286.
Krystallstrukturbestimmung (P. Pfeiffer) **162**, 291.
Krystallstrukturuntersuchungen (P. Pfeiffer) **162**, 292.
Kupfer (P. Pfeiffer) **162**, 281, 288, 297.
Kupfer(II)-azid (Die Komplexverbindungen des ...). Nichtelektrolyte mit organischen Basen (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **162**, 307.

Laurinsäure-äthylester (F. Adikkes) **161**, 274.
Laurinsäure - isopropylester (F. Adickes) **161**, 274.
Linearkolloide (B. Jirgensons) **161**, 190.
Linearproteine (Über die Umwandlung einiger Sphäroproteine in ... bei Desaminierung) (B. Jirgensons) **161**, 181.
Lithiumsalzhydrate (P. Pfeiffer) **162**, 293.

Magnesinm (P. Pfeiffer) **162**, 292.
Magnesiumkaliumfluorid (P. Pfeiffer) **162**, 279.
Magnesium-phtalocyanin (P. Pfeiffer) **162**, 284.
Makromoleküle (Konstitutionsermittlung von ...) (W. Kern u. H. Kämmerer) **161**, 81.
Maleinsäure-diäthylester (F. Adikkes) **161**, 274.
Maleinsäure - dimethylester (F. Adickes) **161**, 275.
Maltose (K. Myrbäck) **162**, 33.
Maltotriose (K. Myrbäck) **162**, 34.
Mangan (P. Pfeiffer) **162**, 296.
Mesitylen (R. Schwarz) **161**, 146.
Metaborate (P. Pfeiffer) **162**, 301.
3-Methoxy-cumaron-carbonsäure-2-äthylester (F. Adickes) **161**, 278.
Methylallen (R. Schwarz) **161**, 146.
Methylaminazid (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **161**, 68.
Methylnitrit (F. Adickes) **161**, 275.
Modifikationen der Cellulose (H. Staudinger u. Mitarb.) **161**, 216.
Molekülgestalt (H. u. Hj. Staudinger) **162**, 179.
Molekülgröße (H. u. Hj. Staudinger) **162**, 178.
Molekülmodelle (G. J. van Amerongen u. R. Houwink) **161**, 263.
Molekulargewicht (Die Bestimmung des ... von Cellulosen nach einer Endgruppenmethode (E. Husemann u. O. H. Weber) **161**, 1.
Molekulargewichte (Zur Methodik der Berechnung von Molekulargewichten aus osmotischen Daten) (G. V. Schulz) **161**, 147.
Molekulargewichtsbestimmungen durch Fällungstitration (B. Jirgensons) **161**, 30.
Molybdän (P. Pfeiffer) **162**, 286, 296.
Myristinsäure - äthylester (G. Adickes) **161**, 274.
Myristoyl-malonsäure - diäthylester (F. Adickes) **161**, 274.
Myristoyl-malonsäure-diäthylester-2,4-dinitrophenylhydrazon (F. Adickes) **161**, 274.

Natroncellulose (Autoxydation von ...) (O. H. Weber u. E. Husemann) **161**, 22.
Nichtelektrolyte (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **162**, 308.
Nickel (P. Pfeiffer) **162**, 288, 292, 297, 298.
Nicotin-diazido-kupfer (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **162**, 321.
Niob (P. Pfeiffer) **162**, 296.
Nitrate (P. Pfeiffer) **162**, 288.
p-Nitrazodimethylanilin-diazido-kupfer (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **162**, 318.
Nitride (P. Pfeiffer) **162**, 288.
Nitrocellulosen (Fällungsversuche an ...) (Aceton–Wasser) (B. Jirgensons) **161**, 39.

Nitronazid (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **161**, 75.
Normierung von Austauschern (M. Trautz u. H. Nienhaus) **162**, 188, 192.

α-Olefinketone (Über die Autoxydation von . . .) (A. Albers u. W. Schmidt) **162**, 91.
Osmium (P. Pfeiffer) **162**, 293.
Ovalbumin (B. Jirgensons) **161**, 182.
Oxalatosalze (P. Pfeiffer) **162**, 286.
Oxalessigsäure (Bestimmung der . . . mit Hilfe von 2,4-Dinitrophenylhydrazin) (A. I. Virtanen u. Mitarb.) **162**, 80.
Oxalessigsäure (Bestimmung der . . . mittels Hydrazinmethode) (A. I. Virtanen u. Mitarb.) **162**, 78.
Oxalessigsäure (manometrische Bestimmung der . . .) (A. I. Virtanen u. Mitarb.) **162**, 74.
Oxalessigsäure (Vorkommen und Bedeutung der . . . in grünen Pflanzen) (A. I. Virtanen u. Mitarb.) **162**, 71.
Oxalsäure-diisopropylester (F. Adickes) **161**, 274.
Oxalsäureisopropylester (F. Adickes) **161**, 274.
Oxofluorsalz (P. Pfeiffer) **162**, 297.
Oxosalze (P. Pfeiffer) **162**, 288, 296.
d,l-ω-Oxycamphersäure (G. Komppa) **162**, 25.
d,l-ω-Oxycamphersäure-acetylanhydrid (G. Komppa) **162**, 26.
3-Oxy-cumaron-carbonsäure-2-äthylester (F. Adickes) **161**, 278.

Palladium (P. Pfeiffer) **162**, 281, 288, 298.
Palladium(II)chlorid (P. Pfeiffer) **162**, 299.
Palmitoyl-malonsäure-diäthylester (F. Adickes) **161**, 272.
Palmitoyl-malonsäure-diäthylester-2,4-dinitrophenylhydrazon (F. Adickes) **161**, 274.
Perchlorate (P. Pfeiffer) **162**, 282, 286, 296.
Perlonmolekül (die gestaltlichen Verhältnisse des . . . in Lösung) (A. Matthes) **162**, 270.
Peroxosalze (P. Pfeiffer) **162**, 296.
Pferdebohne (A. I. Virtanen u. Mitarb.) **162**, 78.
Phenolalkohole (Acetylierung von . . .) (R. Barthel) **161**, 77.
Phenol-Formaldehydharz-Resole (Zur Kenntnis der . . .) Acetylierung von Phenolalkoholen (R. Barthel) **161**, 77.
Phosphate (P. Pfeiffer) **162**, 282, 296.
Phosphoniumsalze (P. Pfeiffer) **162**, 282.
Phosphor (P. Pfeiffer) **162**, 296.
Phthalocyanin-beryllium (P. Pfeiffer) **162**, 299.
Phthalocyanin-cadmium (P. Pfeiffer) **162**, 299.
Phthalocyanin-kupfer (P. Pfeiffer) **162**, 299.
Phthalocyanin-magnesium (P. Pfeiffer) **162**, 299.
Phthalocyanin-platin (P. Pfeiffer) **162**, 299.
Phthalocyanin-zink (P. Pfeiffer) **162**, 299.
α-Picolin-diazido-kupfer (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **162**, 318.
β-Picolin-diazido-kupfer (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **162**, 319.
Piperazinazid (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **161**, 74.
Piperazin-diazido-kupfer (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **162**, 320.
Piperidinazid (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **161**, 73.
Platin (P. Pfeiffer) **162**, 280, 283, 288, 297.
Polyamid aus Hexamethylendiamin + Adipinsäure (R. Brill) **161**, 50.
Polyamide (Über das Verhalten von . . . beim Erhitzen (R. Brill) **161**, 49.
Poly-diisobutyl-hexamethylen-diamin-sebacinsäure (A. Matthes) **162**, 268.
Poly-hexandiol-sebacinsäure (A. Matthes) **162**, 268.

Polyisobutylene (spez. Viscosität in Chloroform (G. V. Schulz u. G. Sing) **161**, 164.

Polymerisate (niederpolymere) (A. Matthes) **162**, 247.

Polymerisationsgradbestimmung (Grundlagen einer viscosimetrischen ... und gestaltliche Verhältnisse der Polyamide in Lösung) (A. Matthes) **162**, 245.

Polymerisationsreaktionen beim Vulkanisieren von Kautschuk (G. J. van Amerongen u. R. Houwink) **161**, 262.

Polymethacrylnitril (A. Matthes) **162**, 270.

Polymethacrylsäureester (B. Jirgensons) **161**, 41.

Polymethacrylsäure-methylester (A. Matthes) **162**, 270.

Polymethacrylsäure-methylester (spez. Viscosität in Chloroform) (G. V. Schulz u. G. Sing) **161**, 165.

Poly-oxy-undecansäure (A. Matthes) **162**, 268.

Polyoxyundecansäure (spez. Viscosität in Tetrachloräthan) (G. V. Schulz u. G. Sing) **161**, 172.

Polyprene (Chlorwasserstoffanlagerungsprodukte von ... n) (H. u. Hj. Staudinger) **162**, 154.

Polyprenhydrochloride (K_m-Werte der ...) (H. u. Hj. Staudinger) **162**, 156.

Polystyrol (A. Matthes) **162**, 270.

Polystyrole (B. Jirgensons) **161**, 40.

Polystyrole (Die chemische Molekulargewichtsbestimmung von ...) (W. Kern u. H. Kämmerer) **161**, 81, 289.

Polystyrole (spez. Viscosität in Methyläthylketon) (G. V. Schulz u. G. Sing) **161**, 170.

Polystyrole (spez. Viscosität in Toluol) (G. V. Schulz u. G. Sing) **161**, 167.

Polyvinylacetat (A. Matthes) **162**, 269.

Polyvinylalkohol (A. Matthes) **162**, 269.

Polyvinylchlorid (A. Matthes) **162**, 269.

Porenvolumen (M. Trautz u. H. Nienhaus) **162**, 194.

Porosität (M. Trautz u. H. Nienhaus) **162**, 194.

Porphyrine (P. Pfeiffer) **162**, 299.

Praseodym (P. Pfeiffer) **162**, 287.

n-Propylaminazid (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **161**, 69.

Propylendiaminazid (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **161**, 72.

Propyonyl-essigester (F. Adickes) **161**, 272.

Protein (B. Jirgensons) **162**, 227.

Proteine (Abbauprodukte der ...) (B. Jirgensons) **161**, 45.

Pseudocumidin-diazido-kupfer (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **162**, 316.

Pyrazolon-5 (bzw. 3) carbonsäure-3 (bzw. 5) äthylester (F. Adickes) **161**, 278.

Pyridincellulose (H. Staudinger u. W. Döhle) **161**, 228.

α-Pyrrol-carbonsäure-amid (F. Adickes) **161**, 278.

Quarz (P. Pfeiffer) **162**, 284, 298.

Quecksilber (P. Pfeiffer) **162**, 293.

Reaktionsmechanismus zwischen Kautschuk und Schwefel (G. J. van Amerongen u. R. Houwink) **161**, 261.

Reaktionsschema bei der Vulkanisierung (J. G. van Amerongen und R. Houwink) **161**, 269.

Reversibilitätsbereich (M. Trautz u. H. Nienhaus) **162**, 188.

Reychlersche Sulfocamphersäure (Über die Lage der Substituenten in der ... und dem sog. β-Bromcampher) (G. Komppa) **162**, 19.

Rhenium (P. Pfeiffer) **162**, 296.

Rhodanatosalze (P. Pfeiffer) **162**, 286.

Rhodium (P. Pfeiffer) **162**, 282.

Röntgenogramme (P. Pfeiffer) **162**, 292.

Rotbuchenholz (Über die Zusammensetzung des Kohlenhydratanteils des ...) (H. Haas) **161**, 113.

Rotklee (A. I. Virtanen u. Mitarb.) **162**, 78.

Saccharogenamylase (K. Myrbäck) **162**, 40.
Schardinger-Dextrine (K. Myrbäck) **162**, 53.
Schüttgewichte (M. Trautz u. H. Nienhaus) **162**, 192.
Schwefel (P. Pfeiffer) **162**, 282, 287.
Schwefel (Wie der ... im vulkanisierten Gummi gebunden ist) (G. J. van Amerongen u. R. Houwink) **161**, 261.
Selen (P. Pfeiffer) **162**, 287.
Selenoniumsalze (P. Pfeiffer) **162**, 300.
Silber (P. Pfeiffer) **152**, 281, 288.
Silicatmineralien (P. Pfeiffer) **162**, 284.
Silicium (P. Pfeiffer) **162**, 284, 287, 288.
Siliconiumsalze (P. Pfeiffer) **162**, 284.
Sphäroproteine (B. Jirgensons) **161**, 190.
Sphäroproteine (Über die Umwandlung einiger ... in Linearproteine bei Desaminierung) (B. Jirgensons) **161**, 181.
Spinelle (P. Pfeiffer) **162**, 293.
Squalenhexahydrochlorid (H. u. Hj. Staudinger) **162**, 151.
Stärke (Der enzymatische Abbau der ... und der Bau der Stärkemakromoleküle) (K. Myrbäck) **162**, 29.
Stärketriacetate (Fällungsversuche an ... (Chloroform – Äther) (B. Jirgensons) **161**, 39.
Stickstoff (P. Pfeiffer) **162**, 287, 288, 296.
Strontionchloridgitter (P. Pfeiffer) **162**, 282.
Strontium (P. Pfeiffer) **162**, 286.
Sulfate (P. Pfeiffer) **162**, 296.
Sulfatosalze (P. Pfeiffer) **162**, 286.
Sulfite (P. Pfeiffer) **162**, 282, 288, 300.
Sulfitkochsäuren (Über die Einwirkung von ... auf Zuckerarten und die Vergärbarkeit von Sulfitablaugen verschiedener Herkunft (E. Hägglund u. Mitarb.) **162**, 2.
Sulfoniumsalze (P. Pfeiffer) **162**, 282, 300.
Synthese des Glucobuteins (F. Mauthner) **161**, 280.

Tantal (P. Pfeiffer) **162**, 296.
Tantalcarbid (P. Pfeiffer) **162**, 287
Tetraacetylglucobutein (F. Mauthner) **161**, 281.
Tetraacetylglucoisopäonol (F. Mauthner) **161**, 285.
Tetraacetylglucoorcacetophenon (F. Mauthner) **161**, 287.
Tetramethylglucose (K. Myrbäck) **162**, 31.
Thallium (P. Pfeiffer) **162**, 287.
Thalliumcarbid (P. Pfeiffer) **162**, 284.
Thorium (P. Pfeiffer) **162**, 286.
Timothe (A. I. Virtanen u. Mitarb.) **162**, 78.
Titan (P. Pfeiffer) **162**, 283.
o-Tolidin-diazido-kupfer (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **162**, 317.
Toluidin-diazido-kupfer (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **162**, 314.
p-Tolylsäure (G. Komppa) **162**, 26.
Tornesit (H. u. Hj. Staudinger) **162**, 169.
Trichrommethode (H. Fink u. F. Just) **162**, 115.
2,3,6-Trimethylglucose (K. Myrbäck) **162**, 30.
Trimethylstärke (K. Myrbäck) **162**, 31.

Umwandlung einiger Sphäroproteine in Linearproteine bei Desaminierung (B. Jirgensons) **161**, 293; **162**, 224.
Undecansäure-äthylester (F. Adickes) **161**, 274.
Uran (P. Pfeiffer) **162**, 286.

Valeryl-essigester (F. Adickes) **161**, 272.
Vanadin (P. Pfeiffer) **162**, 282.
Veresterungen mit Acetylchlorid als Katalysator (F. Adickes) **161**, 274.
Viscose (Die Vorreife der ...) (O. H. Weber u. E. Husemann) **161**, 21.
Viscosimetrische Messungen in konz. Schwefelsäure (A. Matthes) **162**, 249.

Viscosimetrische Messungen in 40%-iger Schwefelsäure (A. Matthes) **162**, 251.

Viscosität (Über den Anstieg der spezifischen . . . makromolekularer Lösungen im Bereich kleiner Konzentrationen (G. V. Schulz u. G. Sing) **161**, 161.

Viscositäts-Teilchengrößenfunktion (A. Matthes) **162**, 247.

Vitamin B_1 (Über das Schicksal des . . . der Gerste in der Graupenmühle) (H. Fink u. F. Just) **162**, 113.

Vitamin B_1-Gehalt (H. Fink u. F. Just) **162**, 115.

Vitaminbilanzen (H. Fink u. F. Just) **162**, 113.

Vorsorbatanalyse (M. Trautz u. H. Nienhaus) **162**, 188.

Wasserdampfdruck (Abhängigkeit des . . . von der Beladungsart) (M. Trautz u. H. Nienhaus) **162**, 185.

Wassergehalt des Austauschers (M. Trautz u. H. Nienhaus) **162**, 201.

Wasserhaushalt des Austauschers (M. Trautz u. H. Nienhaus) **162**, 190.

Wasserstoff (P. Pfeiffer) **162**, 289, 301.

Wertigkeitsbegriff (H. Hückel) **161**, 241.

Wolfram (P. Pfeiffer) **162**, 286.

Xylidin-diazido-kupfer (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **162**, 315.

Zinksalz-hydrat (P. Pfeiffer) **162**, 292.

Zinn (P. Pfeiffer) **162**, 286.

Zirkonium (P. Pfeiffer) **162**, 286.

Zirkoniumcarbid (P. Pfeiffer) **162**, 284, 287.

Zusammenhänge zwischen Carboxylgehalt und Polymerisationsgrad von Cellulosen bei der Vorreife der Viscose und der Chlorbleiche (O. H. Weber u. E. Husemann) **161**, 20.

Formelregister

C-Gruppe

CH_6N_4 Methylaminazid (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **161**, 68.
CH_8N_6 Guanidinazid (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **161**, 72.
CH_7N_7 Amidoguanidinazid (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **161**, 73.

C_2-Gruppe

$C_2H_8N_4$ Äthylaminazid (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **161**, 69.
Dimethylaminazid (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **161**, 70.
$C_2H_{10}N_8$ Äthylendiaminazid (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **161**, 71.

C_3-Gruppe

$C_3H_8N_4$ Allylaminazid (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **161**, 70.
$C_3H_{10}N_4$ n-Propylamidazid (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **161**, 69.
$C_3H_{12}N_8$ Propylendiaminazid (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **161**, 72.

— 3 III —

$C_3H_{12}ON_8$ Diamidopropanolazid (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **161**, 72.

C_4-Gruppe

$C_4H_{11}N_5$ Piperazinazid (A. Cīrulis u. M. Straumanis **161**, 74.
$C_4H_{12}N_4$ n-Butylaminazid (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **161**, 69.
Diäthylaminazid (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **161**, 70.
Isobutylaminazid (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **161**, 71.

— 4 III —

$C_4H_{10}N_8Cu$ Piperazin-diazido-kupfer (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **162**, 320.

C_5-Gruppe

$C_5H_{12}N_4$ Piperidinazid (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **161**, 73.

C_6-Gruppe

$C_6H_{14}N_4$ Amidocyclohexanazid (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **161**, 74.
$C_6H_{16}N_4$ Di-n-propylaminazid (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **161**, 70.

— 6 III —

$C_6H_7N_7Cu$ α-Picolin-diazido-kupfer (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **162**, 318.
$C_6H_7N_7Cu$ β-Picolin-diazido-kupfer (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **162**, 319.
$C_6H_{12}N_{16}Cu$ Hexamethylentetramin-tetrazido-kupfer (A. Cīrulis und M. Straumanis) **162**, 321.

$C_6H_{18}N_7Cu$ Di-allylamin-diazido-kupfer (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **162**, 309.

— 6 IV —

$C_6H_8N_8SCu$ Di-2-aminothiazol-diazido-kupfer (A. Cīrulis u. M. Straumanis **162**, 313.

C_7-Gruppe

$C_7H_{10}N_4$ Benzylaminazid (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **161**, 73.

— 7 III —

$C_7H_8N_8Cu$ Benzimidazol-diazido-kupfer (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **162**, 321.

$C_7H_9N_7Cu$ 2, 4-Dimethyl-pyridin-diazido-kupfer (A. Cīrulis und M. Straumanis) **162**, 319.

$C_7H_9N_8Cu$ Toluidin-diazido-kupfer (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **162**, 315.

— 7 IV —

$C_7H_9N_7OCu$ Anisidin-diazido-kupfer (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **162**, 315.

C_8-Gruppe

$C_8H_{20}N_4$ Di-n-butylaminazid (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **161**, 71.
Di-isobutylaminazid (A. Cīrulis und M. Straumanis) **161**, 71.

— 8 III —

$C_8H_{11}N_7Cu$ Xylidin-diazido-kupfer **162**, 315.

— 8 IV —

$C_8H_{10}N_8OCu$ p-Nitrazodimethylanilin-diazido-kupfer (A. Cīrulis und M. Straumanis) **162**, 318.

C_9-Gruppe

$C_9H_7N_7Cu$ Chinolin-diazido-kupfer (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **162**, 320.

C_{10}-Gruppe

$C_{10}H_{14}O_4$ d,l-ω-Camphansäure (G. Komppa) **162**, 26.

$C_{10}H_{24}N_4$ Di-isoamylaminazid (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **161**, 71.

— 10 III —

$C_{10}H_{14}N_8Cu$ Nicotin-diazido-kupfer (A. Cīrulis und M. Straumanis) **162**, 321.

$C_{10}H_{22}N_8Cu$ Di-piperidin-diazido-kupfer (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **162**, 312.

$C_{10}H_{23}O_4Br$ d,l-ω-Bromcamphersäure-äthylester (G. Komppa) **162**, 25.

C_{12}-Gruppe

$C_{12}H_{16}O_5$ d,l-ω-Oxycamphersäure-acetylanhydrid (G. Komppa) **162**, 26.

— 12 III —

$C_{12}H_{14}N_7Cu$ Benzidin-diazido-kupfer (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **162**, 317.

$C_{12}H_{14}N_8Cu$ Di-β-picolin-diazido-kupfer (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **162**, 311.

$C_{12}H_{26}N_8Cu$ Di-aminocyclohexan-diazido-kupfer (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **162**, 312.

— 12 IV —

$C_{12}H_{30}N_8O_6Cu_2$ Di-triäthanolamin-diazido-oxo-kupfer (C. Cīrulis u. M. Straumanis) **162**, 323

C_{14}-Gruppe

$C_{14}H_{20}O_8$ Glucoisopäonol (F. Mauthner) **161**, 286.

— 14 III —

$C_{15}H_{16}N_8Cu$ Tolidin-diazido-kupfer (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **162**, 317.

$C_{14}H_{18}N_8Cu$ Di-benzylamin-diazido-kupfer (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **162**, 309.

Di-2,6-dimethylpyridin-diazido-kupfer (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **162**, 311.

— 14 IV —

$C_{14}H_{16}N_8O_2Cu$ o-Dianisidin-diazido-kupfer (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **162**, 317.

C_{15}-Gruppe

$C_{15}H_{20}O_8$ Glucoorcacetophenon (F. Mauthner) **161**, 288.

— 15 III —

$C_{15}H_{13}O_2F$ Diphenylfluoressigsäure-methylester (F. Adickes) **161**, 278.

C_{16}-Gruppe

$C_{16}H_{15}O_2F$ Diphenyl-α-fluor-essigsäure-äthylester (F. Adickes) **161**, 277.

$C_{16}H_{22}N_8Cu$ Di-2,4,6-trimethylpyridin-diazido-kupfer (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **162**, 312.

C_{18}-Gruppe

$C_{18}H_{12}N_8Cu$ Di-isochinolin-diazido-kupfer (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **162**, 313.

C_{19}-Gruppe

$C_{19}H_{25}O_5N$ p-Tolylsäure (G. Komppa) **162**, 26.

— 19 IV —

$C_{19}H_{22}N_{14}OCu_2$ Chinchonin-tetrazido-kupfer (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **162**, 322.

Cinchonidin-tetrazido-kupfer (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **162**, 323.

C_{20}-Gruppe

$C_{20}H_{17}N_7$ Nitronazid (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **161**, 74.

— 20 III —

$C_{20}H_{18}N_8Cu$ Di-7-methylchinolin-diazido-kupfer (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **162**, 314.
Di-6-methylchinolin-diazido-kupfer (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **162**, 314.

$C_{20}H_{26}N_8Cu$ Di-tetrahydro-β-naphthylamin-diazido-kupfer (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **162**, 310.

$C_{20}H_{34}N_8Cu$ Di-bornylamin-diazido-kupfer (A. Cīrulis u. M. Straumanus) **162**, 310.

— 20 IV —

$C_{20}H_{24}N_{14}O_2Cu$ Chinidin-tetrazido-kupfer (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **162**, 322.
Chinin-tetrazido-kupfer (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **162**, 322.

C_{21}-Gruppe

$C_{21}H_{22}O_{10}$ Glucobutein (F. Mauthner) **161**, 283.

$C_{21}H_{38}O_5$ Myristoyl-malonsäure-diäthylester (F. Adickes) **161**, 274.

C_{23}-Gruppe

$C_{23}H_{28}O_{12}$ Tetraacetylglucoorcacetophenon (F. Mauthner) **161**, 287.
Tetraacetylglucoisopäonol (F. Mauthner) **161**, 286.

$C_{23}H_{42}O_5$ Palmitoyl-malonsäure-diäthylester (F. Adickes) **161**, 273.

— 23 IV —

$C_{23}H_{26}N_{14}O_4Cu_2$ Brucin-tetrazido-kupfer (A. Cīrulis u. M. Straumanis) **162**, 323.

C_{27}-Gruppe

$C_{27}N_{42}O_8N_4$ Myristoyl-malonsäure-diäthylester-2,4-dinitrophenylhydrazon (F. Adickes) **161**, 274.

C_{29}-Gruppe

$C_{29}H_{30}O_{14}$ Tetraacetylglucobutein (F. Mauthner) **161**, 282.

— 29 III —

$C_{29}H_{46}O_8N_4$ Palmitoyl-malonsäure-diäthylester-2,4-dinitrophenylhydrazon (F. Adickes) **161**, 274.

— 29 IV —

$C_{29}H_{40}O_{13}N_2S$ Brucinsalz der Fructosesulfonsäure (E. Häggl u. Mitarb.) **162**, 16.

Verantwortlich: f. d. Redaktion: Prof. Dr. H. Staudinger, Freiburg/Br.; für Anzeigen: Bernhard v. Ammon, Leipzig. — Anzeigenannahme: Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B Tel. 70861. — Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig. — Zur Zeit gilt Preisliste 5. Druck: Metzger & Wittig, Leipzig. — Printed in Germany

Führernaturen gesucht

Chemiker und Chemikerinnen, die durch ihre Leistungen vorwärts kommen wollen, gehen in ein neues Werk der chemischen Großindustrie. Bewerber aus der Mineralölbranche werden bevorzugt. Ausführliche Angebote mit handschriftlichem Lebenslauf, Zeugnisabschriften usw. erbeten unter Nr. OS 5693 an Werbegesellschaft H. L. Riese K.-G. / Berlin W 8 Unter den Linden 43—45

Denn eine große, lichte Seite zeigt dieser Krieg ja doch, nämlich die große Kameradschaft.

Der Verkehr mit giftigen Pflanzenschutzmitteln

Leitfaden für die Prüfung zur Zulassung zum Vertrieb von giftigen Pflanzenschutzmitteln (gemäß Polizeiverordnung des Reichsministers des Innern über den Verkehr mit giftigen Pflanzenschutzmitteln vom 13. Februar 1940). Von Dr. J. WÜHRER, Regierungsrat im Reichsgesundheitsamt Berlin. 2. erweiterte Auflage. V, 38 Seiten. 1940. gr. 8°. RM. 1.80

(Heft 9 der Schriftenreihe des Reichsgesundheitsamtes)

Ministerialblatt des Reichs- und Preußischen Ministeriums des Innern:
Nach § 5 der Pol.-VO. des RMdI. über den Verkehr mit giftigen Pflanzenschutzmitteln vom 13. 2. 1940 haben, mit Ausnahme der Apotheken und der zum allgemeinen Handel mit Giften berechtigten Drogengeschäfte, die Leiter oder Besitzer sonstiger Geschäfte oder Abgabestellen für giftige Pflanzenschutzmittel eine Erlaubnis der Behörde einzuholen, für deren Erteilung die Ablegung der Prüfung beim Gesundheitsamt Voraussetzung ist. Um diese Prüfung möglichst zu erleichtern, war ein Leitfaden erwünscht, der dem Prüfling in gedrängter und allgemeinverständlicher Form die wesentlichen erforderlichen Kenntnisse vermittelt und auch dem Prüfer als Unterlage für die Fragestellung dienen kann.

JOHANN AMBROSIUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG